

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 6.

12. August.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

J. W., *Sir James Johnstone Dobbie 1852—1924*. Lebenslauf u. Nachruf des am 4. August 1852 in Glasgow geborenen u. am 19. Juni 1924 in Fairlie (Ayrshire) gestorbenen Chemikers. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 107. VI—VIII.) BECKER.

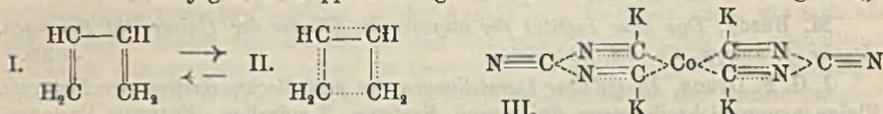
M. Busch, *Das neue Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen*. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 533—36.) JUNG.

J. G. F. Druce, *Einige neue Darstellungen des periodischen Systems der Elemente*. Einige neuere Schreibweisen des period. Systems, 3 spiralförmige, FRIENDS Periodenkugel (Chem. News 130. 196; C. 1925. I. 2429) u. LORINGS keilförmiges System (Chem. News 127. 257; C. 1924. I. 2853) werden beschrieben. Auf einen kleinen Irrtum bei FRIEND (Vertauschung von B u. Be) wird aufmerksam gemacht. (Chem. News 130. 322—26.) HERTER.

E. Biron, *Erscheinungen der sekundären Periodizität*. Der grundlegenden Periodizität des Mendelejewischen Systems überlagert sich eine sekundäre Periodizität: „in Untergruppen des period. Systems ändern sich mehrere Eigenschaften der Elemente u. ihrer Verbb. mit regelmäßig anwachsendem At.-Gew. nicht regelmäßig, sondern period.“ So sind z. B. die Sauerstoffverbb. von F u. Br weniger beständiger, als die entsprechenden von Cl u. J. Eine genauere Betrachtung zeigte, daß der sekundären Periodizität nur einige der durch Kontravalenzen (nach ABEGG) zusammengehaltenen Verbb. unterliegen. Da die Kontravalenzen in der rechten Hälfte des Systems (5., 6., 7. Gruppe) stärker sind als in der linken, so sind auch die Beispiele der sekundären Periodizität in diesen Gruppen häufiger: die Pentahalogenide des As sind instabiler als die des P u. des Sb; die Bildungswärme von P_2O_5 ist größer als die von N_2O_5 u. von As_2O_5 ; ebenso die Bildungswärme von P_2O_5 aq. ist größer als die von N_2O_5 aq. u. As_2O_5 aq.; die Bildungswärme von H_3AsO_4 ist kleiner als die von H_3PO_4 u. von H_3SbO_4 ; von den Bildungswärmen des SO_2 aq., SeO_2 aq., TeO_2 aq. bzw. SO_3 aq., SeO_3 aq., TeO_3 aq. ist die der Se-Verb. in jeder Triade die kleinste; das Beispiel der $HClO_4$, $IIBrO_4$, HJO_4 vgl. oben. Eine gewisse Verwandtschaft mit den Kontravalenzen haben die B. von Hydraten u. Molekülverbb. bedingende Kräfte. Demgemäß findet sich in diesen Verbindungsklassen die sekundäre Periodizität ein: $HBr \cdot 2H_2O$ schm. bei höherer Temp. als seine Cl- u. J-Analoga; die Lösungswärme des HBr ist größer als die von HCl u. HI. Vielleicht damit im Zusammenhang steht die Tatsache, daß die festen $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3 die sekundäre Periodizität aufweisen, nicht aber die fl.: im Kristall wirken dieselben Kräfte wie in den Molekülverbb. In Komplexverbb. tritt die sekundäre Periodizität auch bei Alkalimetallen auf: die Löslichkeit der Rb-Salze der Säuren $H_4[Me(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ ($Me = Ni, Co, Zn, Cu$) übersteigt die der K- u. der Cs-Salze (vgl. URBAIN et SÉNÉCHAL, Introduction à la chimie des complexes, S. 464). Schließlich sind auch die Viscosität u. die atomare Dichtigkeit von Ne, Kr u. Nt höher als die ihrer Nachbarn (He, As, Xe). Von den unmittelbaren atomaren Eigenschaften hat sich eine als sekundär period. herausgestellt. Bezeichnen v_1 u. v_2 die Differenzen der Schwingungszahlen in Triplettten der Spektren u. A das At.-Gew. des Elementes, so sind v_1/A^2 u. v_2/A^2 für S größer als für O u. Se, v_1/A^2

für Se kleiner als für S u. Te (vgl. RUDORF, Physikal. Ztschr. 4. 285 [1903]). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 964—88. 1915. Petrograd.) BIKERMAN.

G. Powarnin, *Über die Wertigkeit der Elemente und die Komplexverbindungen.* Vfs. Lehre gründet sich auf folgende Postulate: 1. Einfache Valenzbindungen sind in der Tat aus zwei polaren Bindungen zusammengesetzt. 2. Die polaren Valenzen eines jeden Atoms sind untereinander nicht gleich. Beispiel: H hat eine größere positive Ladung als negative, was durch das Symbol $^{-}H^{++}$ gekennzeichnet wird; H_2 sieht dann so aus: $\left\{ \begin{array}{c} H^{++} \\ \text{---} \\ H^{-} \end{array} \right\}$. 3. Die punktiert gezeichneten Bindungen, die also halbierten gewöhnlichen Bindungen gleichkommen, haben die Fähigkeit des Oszillierens, wie das Gleichgewicht I. \rightleftharpoons II. dartut; dadurch werden die Eigenschaften der konjugierten Doppelbindungen erklärlich. 4. Vier- u. sechsgliedrige



Ringe stehen im Zusammenhang mit den Wernerschen Koordinationszahlen. So muß z. B. $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ wie Formel III. geschrieben werden. Wegen der übrigen Beispiele vgl. Original. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 217—62. 501—28. 1915.) BIKERMAN.

Th. de Donder, *Affinität.* (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 197; C. 1923. I. 633.) Als „spezif. Affinität“ bezeichnet Vf. den Differentialquotient der charakterist. Funktion (der freien Energie bei $V = \text{const.}$ u. $T = \text{const.}$, des thermodynam. Potentials bei $p = \text{const.}$ u. $T = \text{const.}$) nach dem betrachteten Parameter. Sie ist nur vom Zustande des Systems abhängig, nicht aber von der im System verlaufenden Rk. Mit Hilfe des Begriffes der spezif. Affinität kann die Regel von LE CHATELIER allgemein abgeleitet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1334—37.) BIKERMAN.

P. Walden, *Vergangenheit und Gegenwart der Stereochemie.* Vortrag. (Naturwissenschaften 13. 301—12. 331—36. 352—59. 376—84. Rostock.) PFLÜCKE.

W. Świątosławski, *Über die Beziehung zwischen den Gleichgewichtskonstanten in der flüssigen und gasförmigen Phase.* (Vgl. Roczniki Chemji 4. 220; C. 1925. I. 2354.) Auf Grund thermodynam. Überlegungen wurde eine allgemeine Gleichung abgeleitet, welche die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten in der gasförmigen Phase K_g von derjenigen der fl. Phase K_c :

$$K_g = K_c \frac{K_1^{n_1} K_2^{n_2} \dots z_1^{n_1'} z_2^{n_2'} \dots}{K_1^{n_1'} K_2^{n_2'} \dots z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots}$$

ausdrückt. — Dabei entsprechen die Buchstaben $K_1 K_2 \dots K_1' K_2' \dots$ dem Verhältnis der Dichten von Fl. d_{c_1}, d_{c_2} u. Dampf d_{p_1}, d_{p_2} der reinen Komponenten

$K_1 = \frac{d_{c_1}}{d_{p_1}}, K_2 = \frac{d_{c_2}}{d_{p_2}}$ usw.; $z_1, z_2, z_1', z_2' \dots$ sind bestimmt durch die Be-

ziehungen: $K_1 = \frac{C_{c_1} z_1}{C_1}, K_2 = \frac{C_{c_2} z_2}{C_2}$, wo C_c u. C_g die abs. Konz. jeder

Komponente in beiden betrachteten Phasen ausdrücken (g/ccm). — Im Falle eines idealen Systems können die z -Werte aus der Formel: $z_1 = 1/v_1 \cdot \sum n, z_2 = 1/v_2 \cdot \sum n$ usw. errechnet werden. In diesem Falle nimmt die Gleichung, welche die Beziehungen beider Konstanten ausdrückt, folgende Gestalt an:

$$K_g = K_c \frac{K_1^{n_1} K_2^{n_2} \dots v_1^{n_1} v_2^{n_2}}{K_1^{n_1'} K_2^{n_2'} \dots v_1^{n_1'} v_2^{n_2'}}$$

d. h., in diesem Falle ist $K_v/K_c = \text{Konst.}$ (Roczniki Chemji 4. 240—50. 1924. Warschau, Techn. Hochsch.) TENNENBAUM.

N. Tanzow, *Über die Richtung spontaner Umwandlungen*. Vf. modifiziert die Ostwaldsche Stufenregel: Ist der Dampfdruck der Substanz p , die Temp. t , so entsteht zunächst aus dem Körper A derjenige von allen möglichen Körpern B , dessen $(dp/dT)_B$ die Bedingung erfüllt $(dp/dT)_A - (dp/dT)_B = \text{Minimum}$. Der Differentialquotient dp/dT hat also eine Art Trägheit. Die Entstehung des monoklinen Schwefels aus der Schmelze, die der Ostwaldschen Stufenregel widerspricht, stimmt mit Vfs. Theorie überein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 1654—58. 1916. Petrowsko-Rasumowskoje.) BIKERMAN.

J. N. Brönsted, *Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 102. 169; C. 1923. I. 562.) Eine z. B. bimolekulare Rk. vollzieht sich durch Vermittlung eines krit. Komplexes: $A + B \rightleftharpoons X \rightleftharpoons C + D$, worin X den krit. Komplex bedeutet. Für die Geschwindigkeiten h beider zu X führenden Rkk. gilt $h_1 = k_1 \cdot \beta_1 \cdot a_A a_B$ u. $h_2 = k_2 \cdot \beta_2 \cdot a_C \cdot a_D$, worin k_1 u. k_2 von der Rk. abhängige, vom Medium unabhängige Konstanten, β_1 u. β_2 vom Medium abhängige Größen, a die Aktivitäten bedeuten. Da nun $a_A \cdot a_B/a_C \cdot a_D = K_a$ eine vom Medium unabhängige Gleichgewichtskonstante ist, u. da $k_2 \cdot \beta_2/k_1 \cdot \beta_1$ auch K_a gleich ist, so folgt nach Vf., daß $\beta_1 = \beta_2$, d. h. daß das Medium auf die beiden Rkk. gleichen Einfluß ausübt. Dies wird erklärt, indem man annimmt, daß der Medium einfluß sich in Beeinflussung des beiden Rkk. gemeinsamen Komplexes auswirkt. Man kann also, um das Zusammenhängen des β mit X hervorzuheben, $\beta = 1/f_X$ setzen, woraus die l. c. abgeleitete Formel $h = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot f_A \cdot f_B/f_X$ folgt. Die bisher betrachteten Änderungen des Mediums waren aber nur gering, z. B. durch einen Salzzusatz bewirkt; beim Übergange zu einem anderen Lösungsm. muß sich auch k ändern. Man kann nun k als ein Prod. $k_R \cdot k_M$ auffassen, wenn k_R reaktions-, k_M mediumsabhängig ist. K_a aber bleibt sich auch hier gleich. Daraus folgt, daß k_M für alle Rkk. gleich ist; es ist ein „kinet. Mediumkoeffizient“, dessen Best. möglich ist, sobald man Änderungen von f_X ausschaltet. — Im übrigen polemisiert Vf. gegen BJERRUM (Ztschr. f. physik. Ch. 108. 82; C. 1924. I. 2665) u. CHRISTIANSEN (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 35; C. 1925. I. 325.) (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 337—64. Kopenhagen.) BIKERMAN.

P. Lasarew, *Über die Kinetik photochemischer Reaktionen*. Gleichungen für un- u. umkehrbare photochem. Rkk. bei konstanter, period., monochromat. u. zusammengesetzter Belichtung, bei Ggw. von Fremdkörpern, in dünnen u. dicken Schichten. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1919. 239—54.) BIKERMAN.

Leonid Andrusow, *Über die thermische Dissoziation des Calciumcarbonats und die Differentialmethode*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 115. 273; C. 1925. I. 2278.) Nach Vf. sind die großen Unstimmigkeiten älterer Messungen des therm. Zerfalls des CaCO_3 (die Angaben schwanken zwischen 812 u. 1100° für die Dissoziations-temp.) in der Hauptsache auf mangelhaft definierte Temp.-Verhältnisse sowie auf unberücksichtigte Spuren von flüchtigen Verunreinigungen zurückzuführen. Durch Anbringung weiterer Verbesserungen an der früher (l. c.) beschriebenen App. u. unter Einhaltung der dortselbst angegebenen Methode gelingt es Vf., die erwähnten Fehlerquellen im wesentlichen auszuschalten, so daß für die Gesamtheit seiner Messungen, die sich auf gefülltes CaCO_3 , Marmor, Kalkspat sowie verschieden hergestellte CaO erstrecken, die beobachteten Werte der Dissoziationstemp. um weniger als 2° schwanken. — Die Rk.-Geschwindigkeiten erweisen sich als abhängig von der Verteilung der festen Phasen, dem Wärmeausgleich, dem Diffusionsvorgang, dem Feuchtigkeitsgrad u. der Korngröße der Substanz, was in der Nähe des Gleich-

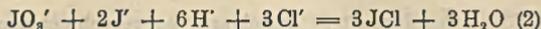
gewichtspunktes so stark in Erscheinung tritt, daß die eigentlichen Mengenverhältnisse der festen Phasen eine untergeordnete Rolle spielen. Die Gleichgewichtsbedingungen bei der Assoziation sind für CaCO_3 u. CaO — gleichviel, welcher Herkunft — ident., womit die Annahme von Zwischenprodd. hinfällig wird. — Ein Diagramm veranschaulicht die Temp.-Abhängigkeit der Dissoziations- u. Assoziationsgeschwindigkeit bei einem CO_2 -Druck von 764 mm Hg u. im Temp.-Bereich 660—900°. Es ist zu bemerken, daß unmittelbar nach kurzer Dissoziation die Assoziationsgeschwindigkeit eine bedeutende Exaltation aufweist. Vf. hebt als besonderen Vorzug der Differentialmethode nochmals hervor, daß sie erlaubt, überhaupt Rk.-Geschwindigkeiten zu messen, u. daß diese Messungen bei kleinen Mengen, schwer dissoziierbaren Substanzen wie Mineralien bei beliebigen Druck- u. Temp.-Bedingungen mit großer Genauigkeit ausgeführt werden können. Die Dissoziationsisochore verläuft im Bereich 779—1175° absol. nach der Gleichung:

$$\log p = -8731/T - 0,000866 \cdot T + 1,75 \log T + 6,0808$$

in Übereinstimmung mit der Nernstschen Näherungsformel. Dagegen ist die Gültigkeit der vereinfachten Formel auf ein bedeutend kleineres Intervall beschränkt: bereits in einer Entfernung von 50° von der Temp. T ergeben sich Diskrepanzen von 25—50% der Meßergebnisse zwischen Beobachtung u. Rechnung. — Unter Benutzung der Daten von EUCKEN (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 159; C. 1922. III. 348; Ztschr. f. Physik 29. 1; C. 1924. II. 2783) u. MIETHING (Diss. Berlin 1914, Abhandl. der Deutschen Bunsengesellsch. Nr. 9) für die Molwärmern von CO_2 , CaO u. CaCO_3 berechnet Vf. die wahre chem. Konstante der Kohlensäure zu $i = 1,035$ u. die wahre Dissoziationswärme des CaCO_3 beim absol. Nullpunkt zu $Q = 41450$. — Aus einer durch Extrapolation auf den Umfang 20—2000° erweiterten Tabelle der Dissoziationsspannungen des CaCO_3 sei hier nur der Wert 760 mm Hg für 882° herausgegriffen. (Ztschr. f. physik. Ch. 118. 81—96. Berlin, Univ.) GOLTERMANN.

M. Centnerszwer und **B. Bruža**, *Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. I. Geschwindigkeit der Dissoziation des Magnesiumcarbonats.* Die Substanz (MgCO_3) wird in einem Ni-Schiffchen in ein auf die Dissoziationstemp. vorerwärmtes Rohr eingeschoben, die Luft aus dem Rohr durch CO_2 vertrieben, das Rohr an ein Manometer angeschlossen u. die Geschwindigkeit der Druckzunahme gemessen. Bezeichnet man das pro Min. zum Zeitpunkt t entwickelte CO_2 -Vol. durch J_t , so wurde bei 395° gefunden: $\log \text{nat } J_t = \log \text{nat } J_0 - 0,0145 t$, d. h. eine Gleichung der monomolekularen Rk. — Die Verb. $\text{MgO} \cdot \text{MgCO}_3$ (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 114. 237; C. 1925. I. 1392) wurde bei 452, 460 u. 462° untersucht; die Konstanten waren: 0,00414 bzw. 0,0108 bzw. 0,0179; der Temperaturkoeffizient der Rk. beträgt also 4,3, was die Geschwindigkeit als eine chem. — keine Diffusionsgeschwindigkeit — kennzeichnet. — Bei 487° wurde der Zerfall von $3\text{MgO} \cdot \text{MgCO}_3$ untersucht. Die Geschwindigkeitskonstante war 0,0120. Der Temperaturkoeffizient war 3,2 (im Bereiche 470—487°). — Vorvers. mit natürlichem *Magnesit* ergaben den Temperaturkoeffizient (zwischen 416 u. 426°) gleich 3. (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 365—76. Riga, Univ.) BIKERMAN.

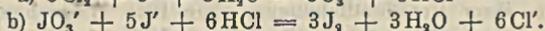
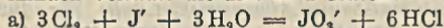
Erich Müller und **Dietrich Junck**, *Potentiometrische Verfolgung der Reduktion von Jodat und Perjodat durch Jodion.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 141. 111; C. 1925. I. 825.) Vf. verfolgen die Rk.: $\text{JO}_3' + 6\text{H}^+ + 5\text{J}^- = 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1) potentiomet. Die Spannungen wurden gegen die Normalkalomelektrode gemessen. 20 ccm einer etwa $\frac{1}{100}$ -mol. KJO_3 -Lsg. wurden bei wechselndem Zusatz von 2-n. HCl , nachdem immer auf ein Vol. von 45 ccm aufgefüllt wurde, mit $\frac{1}{10}$ -n. KJ -Lsg. titriert. Bei den Verss. mit nur 1 u. 3 ccm HCl tritt nur ein Potentialsprung auf, bei größerer HCl -Konz. treten 2 Sprünge auf, u. zwar wächst der erste mit steigender HCl -Konz., der zweite fällt. Der erste Sprung liegt bei $\frac{2}{3}$ des nach Gleichung (1) nötigen KJ -Verbrauchs. In der 1. Phase spielt sich die Rk.:



ab, in der 2. die Rk.: $3JCl + 3J' = 3J_2 + 3Cl'$ (3). In schwefelsaurer Lsg. spielt sich nur Rk. (1) ab, u. die Ergebnisse, die innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der H_2SO_4 -Konz. sind, sind hier sicherer. — Bei der umgekehrten Titration von Jodat in Jodid in salzsaurer Lsg. wird der Potentialsprung mit steigender HCl-Konz. verringert u. schließlich unkenntlich. Titriert man über den Sprung hinaus, so verschwindet die braune Farbe des J u. die grüne des JCl tritt auf; ein zweiter Sprung entspricht dem Ende der Rk. (2). Auch in diesem Falle ist die Titration in schwefelsaurer Lsg. der in salzsaurer vorzuziehen. — Bei der Red. von Perjodat durch Jodion nach: $JO_4' + 7J' + 8H' = 4J_2 + 4H_2O$ (4) tritt nur nach Ablauf dieser Rk. ein Potentialsprung auf, einzelne Phasen lassen sich dabei also nicht unterscheiden. In konz. salzsaurer Lsg. treten wie beim Jodat 2 Sprünge auf, von denen einer der Jodchloridbildung entspricht. Die umgekehrte Titration von Jodid mit Perjodat verläuft wie beim Jodat. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 200—206.)

JOSEPHY.

Erich Müller und Dietrich Junck, *Potentiometrische Verfolgung der Reaktion zwischen Chlor und Jodion*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der potentiometr. Titration von Chlorwasser mit KJ-Lsg. treten 2 Potentialsprünge auf, der zweite liegt bei dem von der Rk.: $2J' + Cl_2 = J_2 + 2Cl'$ (1) verlangten KJ-Verbrauch, der erste bei $\frac{1}{6}$ dieser Menge. Demnach verläuft die Rk. in 2 Stufen:



Dadurch, daß in einer bis zum ersten Sprung titrierten Lsg. kein Chlor, aber JO_3' nachgewiesen werden konnte, wird dieses Reaktionsschema bestätigt. Bei Ggw. von HCl treten 3 Sprünge auf, der erste bei $\frac{1}{6}$, der zweite bei $\frac{1}{2}$ der nach (1) nötigen KJ-Menge, der dritte am Ende dieser Rk. In Ggw. von H_2SO_4 verläuft die Titrationspotentialkurve wie bei Abwesenheit von Säure. Bei der umgekehrten Titration wird auch in schwefelsaurer Lsg. JCl gebildet, hier treten 2 Potentialsprünge auf. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 206—9.)

JOSEPHY.

Geoffrey N. Ridley, *Katalytische Effekte bei der Oxalat-Permanganreaktion*. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Oxalsäure u. $KMnO_4$ wurde unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Sie stieg mit der Temp. u., wenigstens bei niedrigeren Temp., wenn ein elektr. Strom durch die Lsg. geleitet wurde. Wurde der Säure vor Beginn der Verss. $MnSO_4$ zugesetzt, so war die Geschwindigkeit der Rk. ca. 6mal so groß wie ohne diesen Zusatz. Augenscheinlich wirkt also Mn^{++} katalyt. Theoret. Auswertung der Verss. führt zu dem Schluß, daß sowohl das Mn^{++} -Ion als auch das undissoziierte $MnSO_4$ die Rk. katalysieren. Die Wrkg. des elektr. Stromes wird in der vermehrten Bewegung der Mn^{++} -Ionen gesehen. (Chem. News 130. 305—6.)

HERTER.

W. Timofejew, G. Muchin und W. Gurewitsch, *Die Neutralsalzwirkung auf die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür*. Nach der Theorie von BRÖNSTEDT (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 877; C. 1922. III. 467) muß die Geschwindigkeit der Rk. zwischen $FeCl_3$ u. $SnCl_2$ sowohl von der Konz. der reagierenden Ionen wie von der Konz. zugesetzter Neutralsalze erheblich beeinflußt werden. Diese Rk. verläuft nach NOYES (Ztschr. f. physik. Ch. 16. 561) in der speziell gewählten Verdünnung von 0,0625 g-Äquivalenten pro Liter trimolekular. Zusätze von NaCl, KCl, NH_4Cl , $BaCl_2$ u. $CdCl_2$ beschleunigen die Rk. u. zwar innerhalb einer gewissen Grenze unter Erhaltung der Trimolekularität. Das Maß der Beschleunigung (Zusätze in äquivalenten Mengen) ist gleich für NaCl, KCl, NH_4Cl , doppelt so groß für $BaCl_2$, während $CdCl_2$ der hier angedeuteten Gesetzmäßigkeit nicht folgt. Auf alle Fälle scheint die beschleunigende Wrkg. mit der Ionenladung in Zusammenhang zu stehen. Wird der Zusatz von NaCl über das 2,5fache (ge-

messen stets in 0,0625 g-Äquivalenten) gesteigert, so verschlechtern sich die Konstanten der dritten Ordnung, wogegen sich die der zweiten verbessern. Beträgt der Zusatz von NaCl z. B. 46,8, so schwanken die Werte von C_3 um 855%, die von C_2 jedoch nur um 30%. Vf. kommen nun zu der Überzeugung, daß die beobachtete Trimolekularität der Rk. nur ein scheinbarer Effekt ist, u. daß ihre eigentliche, bimolekulare Natur erst in konz. Salzlsgg., wo nach BRÜNSTEDT (l. c.) die kinet. Anomalien der Ionenrkk. verschwinden u. außerdem die Hydrolyse der reagierenden Substanzen bedeutend herabgesetzt ist, zur Beobachtung gelangen kann. — Der Temp.-Koeffizient ist unterhalb 15° kleiner als oberhalb dieser Temp. u. wird durch Salzzusätze verringert. (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 161—76. Charkow-Ukraine, Phys.-chem. Lab. f. wissenschaft. Forschung.)

GOLTERMANN.

P. Lasarew, *Untersuchungen über die Molekularphysik. I. Über eine Beziehung zwischen der Elastizitätsgrenze und der atomaren Konzentration.* Die Elastizitätsgrenze der Metalle ist proportional $N^{2/3}$, N die Anzahl der Atome im ccm. Die Beziehung stimmt ungefähr für Ag, Au, Pt, Pd, Fe, ist auf Pb u. Cu unanwendbar. Sie wird theoret. begründet, wenn man die intermolekularen Kräfte proportional der atomaren Konz. u. einer — für alle Metalle gleichen — Potenz der intermolekularen Entfernung voraussetzt. (Bull. Acad. Sc. Pétersbourg [6] 1919. 1005—6.)

BIKEMAN.

E. Moles, *Die internationale Atomgewichtstabelle für 1925.* Geschichte der Kommission u. ihrer Veröffentlichungen. Die 1925 erschienene At.-Gew.-Tabelle (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 597; C. 1925. I. 2281) enttäuscht den Vf. so stark, daß er schreibt: „In dem zweiten Bericht, den die internationale Kommission für die Elemente veröffentlicht u. der die At.-Gew.-Tabelle betrifft, bemerkt man eine erhebliche Anzahl von Lücken u. Irrtümern, die nicht zu rechtfertigen sind, u. die den Eindruck erwecken, daß der von der Kommission eingeschlagene Weg weder der wissenschaftlichste noch der internationalste ist. Lücken werden festgestellt bei den Elementen Antimon, Bor, Wismut, Brom, Kohlenstoff, Chlor, Fluor, Germanium, Wasserstoff, Jod, Platin, Kalium, Silicium, Schwefel, Yttrium. Erhebliche Irrtümer werden beim Kohlenstoff, Schwefel u. Wasserstoff aufgedeckt.“ (Annales soc. espanalo Fis. Quim. 23. 164—71. Madrid. Labor. de Invest. Fis.)

W. A. ROTH.

John R. Lewis, *Die Viscosität von Flüssigkeiten, die Gase gelöst enthalten.* Mit einer modifizierten Form des Ostwaldschen App. wird die Viscosität der Lsgg. von SO_2 in CCl_4 , $Chlf.$, \bar{A} ., CS_2 , *Heptan*, *Bzl.*, *Toluol*, *Xylol* u. in *Aceton-Wassergemischen*, von Cl_2 in CCl_4 u. von H_2S in $Chlf.$ u. *Aceton* für verschiedene Gaskonz. bis zur Sättigung bei Atmosphärendruck u. 25° gemessen. Vf. beschreibt ferner ein geschlossenes Viscosimeter vom gleichen Typus, das die Unters. der Lsgg. von Gasen unter Druck gestattet u. bestimmt Viscosität u. Fluidität der Mischungen von fl. SO_2 mit *Aceton*, \bar{A} ., *Bzl.*, *Toluol*, CCl_4 u. *Methylalkohol* mit 0—100% SO_2 . Die D. derselben Systeme wird mit einer Abart des Bingham'schen Pyknometers ermittelt. Die Fluidität-Konzentrationskurven für SO_2 in *Bzl.*, *Toluol* u. CCl_4 sind fast geradlinig, dagegen für die *Methylalkohol-Aceton-* u. \bar{A} -Lsgg. stark gekrümmt; in den beiden letzten Fällen treten, vielleicht infolge B. von Oxoniumsalzen, Minima auf. Die Viscosität der mit SO_2 -Gas gesätt. Fl. stimmt mit der aus fl. SO_2 bereiteter Gemische gleichen SO_2 -Gehalts überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 626—40. Madison, Wisconsin.)

KRÜGER.

A. L. Herrera, *Darstellung von Mikrophographien, welche karyokinetische Figuren in Metaformaldehydkristallen zeigen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 5; C. 1925. I. 2382.) Beim Vermischen von 5 ccm *Formaldehyd* mit 2 ccm H_2SO_4 (D. 1,005) u. Stehenlassen der Mischung im Exsiccator erscheinen nach drei

bis vier Tagen Krystalle, die im allgemeinen die Eigenschaften der fl. Krystalle zeigen. Die Krystalle von zellförmigem Aussehen sind zum Teil in der Teilung begriffen (Abbildungen im Original). Es handelt sich zweifellos um Aldolisierungs- u. Polymerisationsprodd. des Formaldehyds. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] I. 364—67.) ZANDER.

A. Schubnikow, *Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit krystallinischer Flächen von der Krystallgröße*. Auf den Boden einer Krystallisierschale mit warmer, warm gesätt. Alaunlsg. werden im regulären Sechseck 6 möglichst gleichförmige Alaunkryställchen von möglichst verschiedener Größe gelegt u. sich selbst überlassen. Die Wachstumsbedingungen waren also für alle Keime — abgesehen von ihrer Größe — gleich; die Differenz der Wachstumsgeschwindigkeit v mußte also sofort den Einfluß der Krystallgröße dartun. Um v zu bestimmen, wurden die Keime vor dem Vers. u. nach 8-tägigem Befinden in der übersätt. Lsg. gewogen; waren die Massen bezw. a u. b , so gibt $\sqrt[3]{b} - \sqrt[3]{a}$ die v an. In 78 Fällen aus 100 war v größerer Krystalle größer; betrachtet man nur Krystalle von sehr verschiedener Größe, so ist der Prozentsatz noch höher. — Es sind folgende Erklärungen denkbar: 1. ist die Löslichkeit kleiner Krystalle größer; dieser Umstand spielte aber bei den Verss. wohl nur eine untergeordnete Rolle, weil selbst das kleinste Kryställchen 1 mg wog; 2. ist die Oberfläche größerer Krystalle stärker durch Risse usw. vergrößert, als die der kleinen; 3. enthalten größere Krystalle relativ mehr Einschlüsse, weswegen ihre Gewichtszunahme zu groß erscheint. Die beiden letzten Ursachen sind hier wohl im Spiele, die Hauptursache ersieht aber Vf. in durch Stoffablagerung am Krystall hervorgerufenen Konzentrationsstrom, der einem um so geringeren Reibungswiderstand begegnet, je breiter er ist, also je größer der Krystall. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 1135—42. Moskau, SCHANJAWSKI-UNIV.) BIKERMAN.

N. Tanzow, *Über die Richtung freiwilliger Krystallisation und chemischer Reaktionen*. Vf. stellt den Satz auf, daß von allen freiwilligen Veränderungen diejenige zuerst u. am leichtesten eintritt, welche die geringste Änderung der Entropie verursacht. Geprüft wird der Satz an den Gleichgewichten: $S_{\text{mon.}} \rightleftharpoons S_{\text{rhomb.}}$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftharpoons ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (grün) $\rightleftharpoons NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (blau) u. $NiSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftharpoons NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Zur Krystallisationsanregung wird Stoß u. elektr. Strom zwischen Pt-Elektroden, mit dem zu untersuchenden Metall überzogen, angewandt. Es ergab sich, daß ober- u. unterhalb der Umwandlungspunkte, bei Schwefel 96,5° zunächst nur monokliner Schwefel auskrystallisiert, bei $ZnSO_4$ (39,0%) $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, bei $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (53,3%) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (grün). Der Satz wird auch auf chem. Rkk. übertragen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 342—67. 1924. Petrowsker Landw. Akad.) TAUBE.

P. Lasarew, *Untersuchungen über die Theorie der Lösungen*. Vf. berechnet die Kräfte, die auf ein an einer Phasengrenze liegendes Mol. von den Moll. der beiden Phasen einwirken; die zwischen jedem Molekülpaar wirkende Kraft ist eine unbekannte aber konstante Funktion der Entfernung u. besteht aus zwei Gliedern, deren eines der DE. des Mediums verkehrt proportional, deren zweites davon unabhängig ist. Da ein fester Körper jedes Mol. an seiner Oberfläche mit einer seiner atomaren Konz. proportionalen Kraft anzieht, u. da die atomare Konz. der Härte proportional ist, so muß die Löslichkeit fallen, wenn die Härte der Substanz ansteigt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 207—14.) BIKERMAN.

C. J. Brockman, *Der Mechanismus des Dissoziationsvorganges in Lösung*. Der allgemeinen Ansicht, daß Säuren usw. in wss. Lsg. in ihre Ionen zerfallen, die wieder hydratisiert werden können, stellte zuerst KENDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2303; C. 1918. I. 1111 u. später) die Theorie gegenüber, es handle sich im

Gegenteil um eine Solvationierung des W., der sich auch WERNER („Neuere Anschauungen“) u. WASHBURN (The Principles of Physical Chemistry, S. 292) anschließen. Auch Vf. hält diese Auffassung für richtig; er führt folgende Gründe dafür an: Auch starke Säuren sind in konz. Zustand schwach dissoziiert, erst bei Verd. mit W. werden sie gut leitend. H_2 u. O_2 verbinden sich unter dem Einfluß des elektr. Funkens auch bei Ggw. von W. nur, wenn dies Verunreinigungen, meist Säuren enthält. BAKER (Journ. Chem. Soc. London 121. 568; C. 1922. III. 1077) hat gezeigt, daß sich bei starkem Trocknen die Eigenschaften vieler Körper stark ändern. Bei vielen Verbb. ist der Krystallwassergehalt stark von der Krystallisationstemp. abhängig. Einen hohen Grad von Sicherheit würde die Hypothese annehmen, wenn der Nachweis gelänge, daß unter geeigneten Bedingungen, alle Körper mit Krystallwasser krystallisieren können. (Chemistry and Ind. 44. 501—2. Athens [Georgia], Univ.)

HERTER.

I. Zweiglówna, *Über das Gleichgewicht in Lösungen von isomorphen Salzen* Vf. untersuchte die Löslichkeit von Mischkrystallen der Zus.: $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ u. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ bei 0 u. 6°. Diese Salze sind in allen Verhältnissen untereinander mischbar, was aus den Löslichkeitskurven zu erschen ist. — Die chem. Zus. von Mischkrystallen unterscheidet sich nicht besonders stark von der chem. Zus. der Lsg., trotzdem die beiden Salze in verschiedenem Maße l. sind. Die Einw. der Temp. auf die Löslichkeit der Mischkrystalle ist gering. Die Beziehung c_1/x_1 u. c_2/x_2 (wobei c_1 Konz. von Mohrschem Salz (I) in Lsg. in g-mol.; c_2 Konz. des Mg-Salzes (II) in g-mol.; x_1 die Menge von I in Mischkrystallen in Mol.-%, x_2 die Menge von II in Mischkrystallen in Mol.-% bedeutet) bleibt unverändert, d. h. die Größe des Mol. in krystallinem Zustande ist dieselbe wie in einfachem Mol. Aus den Unterss. schließt Vf., daß die Retgersche Hypothese von der Proportionalität zwischen den physikal. Eigenschaften u. chem. Zus. von Mischkrystallen sich auch auf die Löslichkeit derselben bezieht. (Roczniki Chemji 4. 331—41. 1924. Lwow, Univ.)

TENNENBAUM.

N. Tanzow, *Löslichkeiten der Krystallhydrate des schwefelsauren Nickels*. Untersucht werden die Löslichkeiten des grünen $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ u. des blauen $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Das grüne Hydrat wird durch Krystallisation von bei Zimmertemp. übersätt. $NiSO_4$ -Lsgg. gewonnen, das blaue durch einen schwachen Strom zwischen vernickelten Pt-Elektroden in der obengenannten Lsg., wobei zunächst grünes Hydrat ausfällt, sich aber später vollständig in das blaue umwandelt. — Die Löslichkeiten sind: Blaues Hydrat bei 20° —40,09, bei 30° —43,56, grünes Hydrat bei 20° —44,37 bei 30° —46,56 in 100 Teilen W. Daraus berechnen sich die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit ds/dt 30° für $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (blau) —0,49; $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (grün) —0,24; die Übergänge $NiSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftharpoons NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (blau) zu 31,55° u. $NiSO_4 \cdot 7H_2O \rightleftharpoons NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (grün) zu 36,7°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 335—41. 1924. Petrowsker Landw. Akad.)

TAUBE.

A. Doroschewski und W. Friedmann, *Über die Verteilung des Lösungsmittels unter die gelösten Körper*. IV. *Leitfähigkeit der Säuregemische*. (Vgl. DOROSCHEWSKI u. DWORZANCZYK, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1676; C. 1915. II. 116; VI. vgl. DOROSCHEWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 408; C. 1923. III. 1335.) Vf. bestimmten die Leitfähigkeit der wss. Lsgg. von $HCl + HNO_3$, $Eg. + Propionsäure$, $Eg. + Buttersäure$, $Eg. + Valeriansäure$, $Propionsäure + Buttersäure$, $Propionsäure + Valeriansäure$, $Buttersäure + Valeriansäure$. Die Ergebnisse bestätigen die Hypothese von DOROSCHEWSKI, wonach sich das Lösungsm. unter die gel. Stoffe gemäß ihrer chem. M. verteilt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1615—26. 1915.)

BIKERMAN.

E. H. Archibald und L. T. Hallett, *Die Löslichkeiten von Rubidium- und Cäsiumchloroplatinat in Wasser*. Durch Behandlung von Pollucit mit h. konz. HCl

wurde aus der Lsg. nach der Fällung von Fe u. Al mittels NH_4OH durch Einengen CsCl mit den Chloriden der übrigen Alkalimetalle verunreinigt erhalten. Zur Reinigung wurde das Salz in W. gel., die Lsg. verd. u. Jod zugefügt, bis fast zum Kp. erhitzt, ein Strom von reinem Cl_2 durchgeleitet bis zum Verschwinden des J_2 . Beim Abkühlen schieden sich blaß orangefarbene Krystalle von Cäsiumdichlorojodid ab. Das mit k. W. gewaschene Salz wurde getrocknet u. so hoch erhitzt, daß es sich zersetzte u. J_2 frei wurde. Das zurückgebliebene CsCl wurde nochmals als Dichlorojodid gefällt u. wie beschrieben behandelt u. so ein reines Salz erhalten. — RbCl wurde durch Umsetzung von Rb_2SO_4 mit BaCl_2 erhalten u. ebenfalls von K u. Na über das Dichlorojodid gereinigt; vom Cs wurde es über das saure Tartrat gereinigt, das zu Carbonat geglüht wurde, welches wieder in RbCl übergeführt wurde. Aus den Chloriden wurden die Chloroplatinate hergestellt, die auf ihre Reinheit durch Best. des Pt u. Cl geprüft wurden. Die Löslichkeitsbest. wurden so ausgeführt, daß eine gewogene Menge Salz ($\bar{0},35$ — $0,5$ g) in 100 ccm W. gel. wurden, die Lsgg. bis zur Sättigung im Thermostaten gelassen u. dann der Bodenkörper der gesättigten Lsg. nach schneller Filtration im Goochtiiegel u. Waschen mit k. verd. HCl getrocknet u. gewogen wurde. Die Verss. wurden zwischen 0° u. 100° in Intervallen von 10° vorgenommen. Löslichkeitskurven sind gezeichnet. Rb_2PtCl_6 ist mehr als dreimal so l. wie Cs_2PtCl_6 . Bei 0° lösen sich in 100 g W. 0,0137 bei 20° 0,0283, bei 100° 0,3340 g Rb_2PtCl_6 bei denselben Temp. lösen sich 0,0047, 0,0086 bzw. 0,0915 g Cs_2PtCl_6 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1314—18. Vancouver [Can.], Univ.) JOSEPHY.

Carlo Sandonnini, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Gemische von Wasser und Aceton*. Einige physikal. Eigenschaften von Gemischen von W. u. Aceton wurden gemessen. 1. Spezif. Wärme zwischen 14 u. 20° . Die gemessenen Werte sind allgemein größer als die nach der Mischungsregel berechneten. 2. Mischungswärme. Die Kurve zeigt ein Maximum für die Zus. ca. 35% Aceton + 65% W. 3. Spezif. Gewicht. Die gemessenen Werte sind durchweg höher als die berechneten. 4. Viskosität. Die Kurve zeigt ein Maximum für die Mischung mit ca. 40% Aceton. 5. Oberflächenspannung zwischen 23 u. 27° . Die gemessenen Werte sind kleiner als die berechneten. Die Oberflächenspannung des Acetons wird durch Zusatz von wenig W. nur wenig erhöht, während die Oberflächenspannung von W. durch Zusatz von wenig Aceton sofort erheblich heruntergedrückt wird. — Aus den Unterss. folgt die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer Mol-Verb. aus W. u. Aceton. Die gemessenen Maxima entsprechen allerdings keiner stöchiometr. Zus. Nach der Mischungswärme wäre die Zus. 1 Aceton + 6,1 W., nach der Viskosität 1 Aceton + 4,7 W. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 448—53. Padua, Univ.) ZANDER.

A. Smits, *Der Einfluß intensiver Trocknung auf innere Gleichgewichte*. (Vgl. Chem. Weekblad 21. 594; C. 1925. I. 929.) Vf. weist darauf hin, daß er die Bakerischen (Journ. Chem. Soc. London 123. 1223; C. 1923. III. 1334) Ergebnisse schon vor LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2836; C. 1924. I. 851) durch anfängliche Verschiebung des inneren Gleichgewichtes u. Fixierung dieses Zustandes bei intensiver Trocknung erklärte u. diese Annahme durch eigene Verss. an SO_3 u. P_2O_5 bestätigen konnte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 794—95. Amsterdam, Lab. für anorg. u. allg. Chemie.) KRÜGBR.

John H. Yoe, *Über trocknende Agenzien*. Ein ideales Trockenmittel müßte folgende Eigenschaften aufweisen: 1. hohe Wirksamkeit = rapide Wasseraufnahme; 2. hohe Kapazität = Absorption einer möglichst großen Menge W.; 3. es muß auch bei höherer Temp. wirksam sein; 4. es muß sich leicht regenerieren lassen; 5. es darf nicht zähfl. werden; 6. es darf keine Rinnen bilden; 7. es muß sich bei der Wasseraufnahme kontrahieren; 8. es muß neutral sein; 9. es muß billig sein. Vf. diskutiert an Hand der Literaturangaben eine Anzahl Trockenmittel in bezug

auf ihre Wirksamkeit (Punkt 1) u. ordnet sie nach Abnahme dieser Eigenschaft in folgende Reihe ein: P_2O_5 , $Mg(ClO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2 + 3H_2O$, geschm. KOH, Al_2O_3 , H_2SO_4 , MgO, geschm. NaOH, $CaBr_2$, CaO , granuliertes $CaCl_2$, geschm. $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $CuSO_4$. $Mg(ClO_4)_2$ scheint sehr empfehlenswert zu sein (vgl. WILLARD u. SMITH, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2255; C. 1923. I. 237), es besitzt höhere Kapazität als P_2O_5 , wird nicht zähfl., kann regeneriert werden u. ist neutral. Ähnliches gilt für Al_2O_3 (vgl. FISHER, FAUST u. WALDEN, Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1138; C. 1923. II. 216). (Chem. News 130. 340—43. Virginia, Univ.) LB.

G. Carobbi und V. Caglioti, *Über die Nichtexistenz des Doppelsulfats $MnK_2(SO_4)_2$* . Beim Zusammenschmelzen von K_2SO_4 u. $MnSO_4$ entsteht entgegen den Angaben des Schrifttums nicht von $K_2(SO_4)_2$, sondern stets $2MnSO_4 \cdot K_2SO_4$. (Rendiconto Accad. Scienze Fis. e Mat. [3] 30. 62—65. 1924. Sep.) GRIMME.

Eduardo Vitoria, *Die katalytische Hydrierung*. Zusammenfassender Vortrag. Vf. gibt einige eigene Erfahrungen. Er reduziert die katalyt. Metalle Ni, Cu, Co, Fe in einer „thermokatalyt. Kammer“ bei 350, 300, 400 bzw. 450° auf Porzellanscherven oder Asbest (aus Nitrat). Es werden hauptsächlich die Arbeiten aus der Schule von SABATIER-SENDERENS besprochen, sehr eingehend die Verss., aus vegetabil. u. animal. Ölen petroleumähnliche Stoffe herzustellen. (Anal. Assoc. quim. Argentina 12. 405—20. 1924.) W. A. ROTH.

Georg Káb, *Über den Einfluß von Gasbeladungen bei Platinkatalyse*. Vf. erzeugt durch kombinierte Elektrozerstäubung u. -entstaubung in reinen Gasen von Atmosphärendruck an geeigneten Elektroden Überzüge von Pt-Mohr, dessen katalyt. Kraft er nach Maßgabe, ob u. in welchem Temp.-Gebiet es wss. Ameisensäure zersetzt, bestimmt. Es zeigt sich, daß Pt-Mohr den Zerfall der Ameisensäure um so kräftiger katalysiert, je weniger H_2 es von der Zerstäubung her enthält. Wird in reinem H_2 zerstäubt u. für dessen Entfernung aus dem Mohr nicht gesorgt, so resultiert ein auch bei 100° inaktives Produkt. Wie H_2 verhält sich CO, N_2 dagegen indifferent. Die Entfernung von H_2 u. CO erfolgt außer durch Herausumpfen spontan, sobald das Mohr mit O_2 in Berührung kommt. Durch Einhaltung eines passenden H_2 -Druckes am Mohr (4 mm) muß jedoch Sorge getragen werden, daß diese Verbrennung nicht so heftig verläuft, daß durch Zusammenschweißen der Pt-Partikeln eine Inaktivierung durch Oberflächenverkleinerung erfolgt. Nimmt man noch hinzu, daß einerseits auch bei geringer Beladung des Mohrs mit H_2 bei gleichzeitiger völliger Fernhaltung von O_2 eine wenn auch erst bei 100° sich äußernde Aktivität besteht, andererseits bei Zerstäubung in O_2 -haltiger Atmosphäre ein — weil oxydiert — vollkommen inaktives Mohr erhalten wird, so scheint die Rolle des O_2 bei der Pt-Katalyse — (wie O_2 verhält sich O_3) — hiermit eine erschöpfende Klärung erfahren zu haben. — Die Messung der Einzelpotentiale von H_2 -bepülten Mohren gegen Ameisensäure bzw. verd. H_2SO_4 ergibt ausnahmslos eine Verschiebung des Potentials inaktiver u. vergifteter Mohre nach edleren Werten. (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 224—32. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) GLTM.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Hawksworth Collins, *Die Struktur von Barium*. Auf Grund verschiedener physikal. Konstanten seiner Verbb., wie relatives Vol., Bildungswärme, Lösungswärme, Hydratationswärme, Neutralisationswärme u. magnet. Rotation wird dem Ba die atomare Zus. $CaTi_2$ zugeschrieben. (Chem. News 130. 307—10.) HERTER.

Jean Jacques Trillat, *Untersuchung von Fettsäuren und von Dicarbonsäuren mittels Röntgenstrahlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 280; C. 1925. I. 1940.) Eine Lsg. von einer Fettsäure in A. läßt auf reiner Glasoberfläche nach dem Verdunsten des A. eine in zur Glasoberfläche senkrechter Richtung so gut orientierte Fettsäureschicht, daß sie nach der Drehkristallmethode von BRAGG

untersucht werden kann. Man erhält vollkommen scharfe Linien noch mit 1μ dicken Schichten. Die Gitterabstände sind: *Stearinsäure* (C_{18}) $39,1 \text{ \AA}$, *Palmitinsäure* (C_{16}) $35,13 \text{ \AA}$, *Myristinsäure* (C_{14}) $31,14 \text{ \AA}$, *Laurinsäure* (C_{12}) $27,24 \text{ \AA}$, *Caprinsäure* (C_{10}) $23,30 \text{ \AA}$, *Caprylsäure* (C_8) $19,30 \text{ \AA}$. Wie ersichtlich, steigt der Gitterabstand mit je 2 CH_2 um einen konstanten Betrag ($3,94-4,00 \text{ \AA}$). Eine konstante Größe für C_2H_4 findet man auch beim Vergleich der Gitterabstände von Dicarbonsäuren: *Bernsteinsäure* (C_4) $4,5 \text{ \AA}$, *Adipinsäure* (C_6) $7,0 \text{ \AA}$, *Korksäure* (C_8) $9,3 \text{ \AA}$, *Sebacinsäure* (C_{10}) $11,4 \text{ \AA}$; hier beträgt sie $2,1-2,5 \text{ \AA}$. Zwei Dicarbonsäuren mit ungeraden Kohlenstoffzahlen gaben: *Pimelinsäure* (C_7) $7,6 \text{ \AA}$, *Azelainsäure* (C_9) $9,6 \text{ \AA}$. Die Differenz ist wieder 2 \AA , die Differenzen gegen die benachbarten Homologen mit gerader Kohlenstoffzahl sind aber nicht gleich; ein jedes C-Atom in der Kette muß also zu einem Nachbar näher stehen, als zum zweiten. (Vgl. MULLER u. SHEARER, Journ. Chem. Soc. London 123. 3156; C. 1924. I. 892 u. frühere Mitteilungen.) — Die verwendete Wellenlänge war K_α des Fe ($1,92 \text{ \AA}$). (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1329—32.)

BIKERMAN.

S. Tanatar und E. Burkser, *Zur Frage über die Korpuskelhaussendung bei chemischen Reaktionen.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1; C. 1913. I. 1321.) Eine Ionisation der Luft wurde während folgender Rkk. beobachtet: $K_4Fe(CN)_6 + H_2O_2$ in W. (schwache Ionisation), $NH_3 + HCl$ in der Luft (stark), NH_3 u. HNO_3 im Dampf (schwach), $NH_3 + CO_2$ im Dampf (schwach), $NH_3 + SO_2$ im Dampf (merklich), $S + O_2$ (stark), $Zn + H_2SO_4$ (stark), Zn -Staub $+ 30\%$ ig. H_2O_2 (stark), $CaC_2 + W.$ (stark), Na -Amalgam $+ W.$ (mittel), $KNO_3 + NH_4Cl$ in W. (stark), $HCOOH + H_2SO_3$ in W. (merklich), $Ca + W.$ (merklich), $NaOH$ in W. $+ Al$ (stark), Zers. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ beim Glühen (sehr stark), $K_3FeCN_6 + BaO_2$ in W. (mittel). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 956—58. 1915.) BIKERM.

P. Lasarew, *Über die Theorie der elektrodenlosen Entladung in Gasen.* Es werden Formeln für die Ionisation u. die Fluoreszenzhelligkeit der Gase bei der elektrodenlosen Entladung abgeleitet unter den Voraussetzungen, daß die Zahl der ionisierten Atome der Gesamtzahl der Atome u. der Feldstärke proportional u. daß die Molisation der Ionen ein monomolekularer Vorgang ist. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 127—32.)

BIKERMAN.

I. I. Thomson, *Strahlung von Gasen, durch welche Elektronenentladungen vor sich gehen.* Vf. führt eine Reihe von Verss. aus, welche mittels verschiedener Methoden den Nachweis erbringen, daß innerhalb des Gasraums einer von elektr. Entladungen durchsetzten Röhre bei niedrigem Gasdruck eine durchdringende Strahlung entsteht. Es ergibt sich, daß die Frequenz derselben bedeutend höher als irgend eine der charakterist. Strahlungsfrequenzen des Gases ist; so lassen sich z. B. beim Durchgang von 1500 Volt Elektronen durch H_2 Röntgenstrahlen von einer 1500 Volt entsprechenden Frequenz nachweisen. Das Spektrum der Strahlung scheint kontinuierlich zu sein u. seine Maximalfrequenz proportional mit der Energie der Elektronen zu verschieben. Ein Teil dieser Strahlung wird von Gasen stark absorbiert: z. B. wird ein Teil von 2—3 cm Luft bei 0,1 mm Hg-Druck absorbiert. Eine derartig starke Absorption spricht dafür, daß das Vol., innerhalb dessen die Energie einer Strahlungsart dieses Typs konzentriert ist, größer als das eines Mol. des Gases sein muß. Vf. weist nach, daß die Strahlung von einer polierten Metalloberfläche regulär reflektiert wird, der Maximalbetrag der reflektierten Strahlungsintensität beträgt etwa 5%. Vf. entwickelt einen mathemat. Ansatz für die Energieverteilung des kontinuierlichen Spektrums, welches beim Durchgang von Elektronen durch ein Gas entsteht. (Philos. Magazine [6] 49. 761—86.) FRANKENBURGER.

N. Sseljakow, *Prüfung des Gesetzes von Bunsen und Roscoe an Röntgenstrahlen.* Eine photograph. Platte (von ILFORD, Marke „X-Ray“) wurde durch Röntgenstrahlen eines Coolidgehohres in verschiedenen Abständen belichtet. Die Intensitätsänderung

des Strahlenbündels mit dem Abstand von der Röhre wurde mittels eines Elektroskops bestimmt, so daß die Intensität J der auf die Platte fallenden Strahlen bekannt war. Es ergab sich, daß die Schwärzung der Platte dem Prod. $J \cdot t$ proportional war (t die Belichtungszeit), daß also das Bunsen-Roscoesche Gesetz gültig ist. Die extremen Werte von J verhielten sich wie 52:1. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 747—50. Moskau, Phys. Inst.)

BIKERMAN.

Wm. H. Watson, *Untersuchung der Absorption übereinandergelagerter Röntgenstrahlen*. Vf. schließt aus dem plötzlichen Anstieg der Absorption von X-Strahlen durch Al bei Überschreitung einer gewissen „wirksamen“ Frequenz, daß entweder die „wirksamen“ Strahlen eine vorübergehende Umwandlung des Al in einen Zustand höheren Absorptionsvermögens herbeiführen oder daß, analog den Wilsonschen Ergebnissen an N_2 , Metallatome bei gleichzeitigem Auftreffen genügend harter Primärstrahlung die betreffende charakterist. Strahlung stärker absorbieren. Verss., diese Annahmen durch Absorptionsmessungen an Al u. Ag bei Überlagerung von Strahlen verschiedener Wellenlänge zu bestätigen, waren erfolglos. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 48—58.)

KRÜGER.

William Hamilton Mc Vicker, Joseph Kenneth Marsh und Alfred Walter Stewart, *Teslalumineszenzspektren*. V. *Einige mehrkernige Kohlenwasserstoffe*. (IV. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1743; C. 1924. II. 2571.) Es werden die Spektren von mehrkernigen KW-stoffen untersucht. Die Zahlen sind in Å.-Einheiten angegeben. — *Diphenyl*, Kp.₇₆₃ 253,8—254,4°, Schwaches, kontinuierliches (kont.) Spektrum 2890—3900, sehr diffuse Banden bei 3025 u. 3130. — *Diphenylmethan*, Kp.₇₄₃ 261,0—261,8°. Kont. Sp. von 2673—3900, sehr diffuse Banden bei 2736 u. 2812. — *Triphenylmethan*, kont. Sp. von 2730—4390, undeutliche Banden bei 2820 u. 3010. — *Dibenzyl*, F. 53,4°, kont. Sp. von 2700—4300, hellerer Teil von 3390—3950. — *Stilben*, Kp.₇₄₄ 305,0—307,5°, kont. Sp. von 3100—4680. — *Tolan*, F. 60°, kont. Sp. von 2915—4745. — *Fluoren*, F. 112°, starkes kont. Sp. von 2900 bis 4900, Banden bei 2990. — *Acenaphthen*, F. 93,5°, starkes kont. Sp. von 2953 bis 4650, diffuse Banden bei 3064, 3172, 3207, 3353 u. 3523, bei längerer Belichtung im Sichtbaren Banden bei 5540, 5875, 6100 u. 6370. — *Anthracen*, F. 216°, sehr starkes kont. Sp. von 3240—5050, Intensitätsmax. zwischen 3650—4450, diffuse Banden bei 3247, 3414—44, 3462, 3617, 3642, 3688, 3820, 4055 u. 4285. — *Phenanthren*, F. 96,2°, starkes kont. Sp. von 2960—4800; 2960—3430 schwach, 3430 bis 4800 stark, Banden bei 2971, 3430, 3635, 3682, 3819 u. 4046. — *Naphtanthracen*, F. 159°, kont. Sp. von 3360—4920, besonders stark 3810—4920, Banden bei 3500, 3635 u. 3810. — *1-Methylnaphthalin*, Kp.₇₆₃ 243,5—244°, sehr starkes kont. Sp. von 3000—4500, Intensitätsmax. 3210—4000, diffuse Banden bei 3115 u. 3210, sehr schwach bei 3162. — *2-Methylnaphthalin*, F. 34°, sehr starkes kont. Sp. von 3000 bis 4700, diffuse Banden bei 3165 u. 3310, desgleichen ein Emissionsgebiet im Sichtbaren mit Banden bei 5890, 6030 u. 6400. — *9-Phenylfluoren*, F. 145°, starkes kont. Sp. von 2900—4200, sehr undeutliches Band bei 3025. — *9-Phenylanthracen*, F. 156°, sehr starkes kont. Sp. 3550—4960, undeutliche Banden bei 3770, 3930 u. 4155. — *1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracen*, F. 71,6°, kont. Sp. von 2835—3800, undeutliche Banden bei 2835, 2900 u. 2940, desgleichen ein Band im Grünen bei 4860. — *Reten*, F. 97,5°, starkes, kont. Sp. von 3250—4700, keine Banden. Es werden an Hand dieser Resultate Tabellen zusammengestellt, die den Einfluß der einzelnen Atomgruppen auf Intensität, Länge u. Bandenreichtum der Spektren veranschaulichen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 999—1006. Univ., Belfast.)

TAUBE.

G. Korschun und K. Roll, *Absorptionsspektren des Pyrrols und seiner Derivate*. Vf. publizieren nunmehr auf russisch u. unter Hinzufügung der Versuchstabellen eine bereits nach Bull. Soc. Chim. de France (C. 1923. III. 1019) wiedergegebene Arbeit. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 253—74. 1924.)

TAUBE.

Fred Vlès und Madeleine Gex, *Über die Ultraviolettabsorption einiger als ultraviolette Indikatoren angesprochener organischer Säuren in Funktion zur Wasserstoffionenkonzentration*. Bei Änderung der $[H]$ ändert sich das ultraviolette Absorptionsspektrum mancher Substanzen, wie das sichtbare der üblichen Indikatoren. Bezeichnung: $\varphi(\lambda, \lambda_1) =$ das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten für zwei Wellenlängen λ u. λ_1 . $\varphi(260,273)$ der Oxalsäure ist eine verwickelte Funktion der $[H]$; es gelingt, das Kurvenstück von $p_H = 0,2$ bis 8 zu erklären, indem man das Gleichgewicht zwischen der undissoziierten Säure, den Anionen C_2O_4'' , HC_2O_4' , NaC_2O_4' u. dem Mol. $(NaOOC)_2$ betrachtet; diese Betrachtung genügt zur Erläuterung der extremen Kurventeile nicht. Die Abhängigkeit des $\varphi(273,261)$ der Benzoesäure von der $[H]$ ist gleichfalls so kompliziert, daß man zur Annahme von fünf Substanzen im Gleichgewicht genötigt ist; nur das Kurvenstück zwischen ca. $p_H = 4$ bis 8 (vom Referent nach der Abbildung geschätzt!) kann man mittels der drei üblichen Bestandteile (Säure, Salz, Säure-Ion) erklären. Daß das Verh. von φ durch die Dissoziation allein nicht restlos erklärt wird, hängt vielleicht damit zusammen, daß auch die Absorption von *Bzl.* durch $[H]$ -Änderung beeinflusst wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1342—45.)

BIKERMAN.

P. Lasarew, *Über den Einfluß der Abkühlung auf die Lichtabsorption durch Farbstoffe*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 169—74. — C. 1923. I. 1476.)

BIKERMAN.

James Moir, *Farbe und Molekulargeometrie*. III. Eine graphische Darstellung der Theorie. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1548; C. 1924. II. 2578). Vf. setzt seine Arbeiten fort u. gibt eine Reihe von Zeichnungen für gefärbte organ. Verb., welche diese Färbungen auf Grund seiner Theorie erklären. Die Gleichung $\lambda = 112 a^{1/2} f(e)$ wird durch Einsetzen von $a = (c + 0,65)$; $f(e) = 1,249 - 0,79 c/a$ zu (vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1137; C. 1924. II. 1907)

$$\lambda = 51,4 (c + 1,77) \sqrt{c + 0,65}.$$

c ist die halbe Entfernung zwischen den positiven Zentren um die das Elektron sich bewegt, somit hängt die Farbe nur von c ab. Die Funktion gibt, graph. dargestellt, annähernd eine Gerade. Aus λ schließt Vf. dann auf die Focalentfernung $2c$ u. zieht daraus Schlüsse über den Aufbau gefärbter organ. Körper. (Journ. Chem. Soc. London 127. 967—72. Staatslab. Johannesburg.)

TAUBE.

J. Plotnikow, *Über die photochemischen Eigenschaften der Chromate*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 1093—1114. — C. 1919. III. 999.)

BIKERMAN.

W. West und E. B. Ludlam, *Die Ionisation des Joddampfes durch ultraviolette Licht*. Vf. weisen die Ionisation von mit N_2 verd. J-Dampf bei Bestrahlung mit dem Flußspatultraviolett eines Al-Funkens nach. Bei J-Drucken von 0,13 mm beträgt der durch Belichtung hervorgerufene Strom ca. 10^{-13} Amp., positive u. negative Ladungen treten in etwa gleichen Mengen auf. Die wirksamen Wellenlängen liegen unter 185μ . (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 45. 34—40.) KRÜGER.

N. Schtschodro, *Über die Leitfähigkeitsänderung gefärbter Filme bei Ausbleichung*. Auf einem Quarzplättchen wird eine Pt-Schicht zustandegebracht; ein Teil wird so abgekratzt, daß zwei ineinandergreifende voneinander isolierte kammartige Pt-Elektroden entstehen. Das Plättchen mit den Elektroden wird nun mit einer Farbstofflsg. in Collodiumlsg. begossen; nach Verdampfen des Lösungsm. bleibt ein gefärbter die Elektroden überziehender Collodiumfilm übrig. Durch die Elektroden u. einen serienweise geschalteten Kondensator wurde ein Strom geschickt; das Potential des Kondensators von einem Quadrantelektrometer angezeigt; die Geschwindigkeit der Potentialzunahme diente als Maß der Leitfähigkeit des Films. — Reproduzierbare Ergebnisse wurden nur unter guter Trocknung erhalten. — Das Leitvermögen nimmt bei Bestrahlung des Films zu, wobei gleich-

zeitig die Ausbleichung stattfindet; nach erfolgter Ausbleichung verschwindet die Lichtwrkg., die folglich nicht vom photoelektr. Effekt an den Elektroden herrührt. — Die Stromstärke nimmt — unabhängig von Belichtung — mit der Zeit ab 1. wegen der Polarisation, die bei Stromunterbrechung allmählich auf Null sinkt, 2. wegen der durch den Strom bewirkten irreversiblen Reinigung des Films. — Der Lichteffect hängt von der angelegten Spannung nicht ab. — Mit der Dauer der Bestrahlung steigt die Leitfähigkeit längs einer zur Zeitachse konkaven Kurve, nach dem Aufhören des Belichtens fällt sie eine zur Zeitachse konvexe Kurve entlang. — Mit der Lichtstärke J wuchs die Leitfähigkeit L nach der Gleichung $L = L_0 + a(1 - e^{-bJ})$, L_0 die Leitfähigkeit im Dunkeln, a u. b Konstanten. — Die Änderung von L mit der Wellenlänge λ des erregenden Lichtes weist ein Maximum auf, das mit dem Absorptionsmaximum des betreffenden Farbstoffes zusammenfällt. Die Erhöhung von L durch Licht ist der absorbierten Lichtenergie fast genau proportional. — Die verwendeten Farbstoffe waren *Cyanin*, *Pinaverdol* u. *Pinachrom*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 727—46. Moskau, Phys. Inst.)

BIKERMANN.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

E. Milliau, *Wirkung der Gelatine auf elektrolytisches Cadmium*. Vf. hat gefunden, daß die elektr. Abscheidung eines dichten Cd-Nd. aus einer H_2SO_4 -haltigen $CdSO_4$ -Lsg. durch die Hinzufügung von *Gelatine* begünstigt wird. (Bull. Soc. Chim. Belgique 32. 143; C. 1923. III. 1443). Zu demselben Ergebnis war schon früher SENN gekommen (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 236. [1905], nur, daß er statt der H_2SO_4 eine Lsg. von H_2SiF_6 genommen hatte. Die Wrkg. der Gelatine bei der kathod. Abscheidung des Cd hängt von der Wahl der Säure ab, die erfahrungsgemäß eine starke Säure wie z. B. H_2SiF_6 , HBF_4 oder H_2SO_4 sein muß. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 143.)

GRZENKOWSKI.

Karl Horowitz, *Über die Ausbildung von Mischelektroden an Phasengrenzen*. (Zugleich Antwort an PH. GROSZ u. O. HALPERN.) Die Formeln von GROSZ u. HALPERN (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 54; C. 1925. I. 2146) können auch aus der Theorie von MICHAELIS u. FUJITA (Ztschr. f. physik. Ch. 110. 270; C. 1924. II. 1316) unter Einführung der spezif. Ionenverteilungskoeffizienten abgeleitet werden. Sie erklären aber nur die Existenz von Glaselektroden, die stets eine u. dieselbe Elektrodenfunktion haben, die also stets als eine H- oder stets als eine Na- usw. Elektrode tätig sind. In Vfs. Verss. (Ztschr. f. Physik 15. 368; C. 1924. I. 139; vgl. auch Wiener Diss. von SCHILLER, HORN, ZIMMERMANN u. SCHNEIDER) änderte sich aber die Funktion der Elektrode, wenn die Zus. des Elektrolyten verändert wurde. (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 424—32. Wien, Univ.)

BIKERMANN.

Serg. Wosnessensky, *Über die thermodynamischen Potentialunterschiede an der Grenze zweier flüssiger Phasen*. I. Es wurden EKK. der Ketten gemessen von der Art: Normal-Kalomelektrode | wss. Lsg. I | nicht wss. Lsg. | wss. Lsg. II | Normal-Kalomelektrode (chem. Ketten) oder Normal-Kalomelektrode | wss. Lsg. I | nicht wss. Lsg. | Normal-Kalomelektrode, wobei die Fl. der Normalelektrode stets denselben Elektrolyten enthält, wie die wss. Lsg. I (Konzentrationsketten). Daneben wurde die Verteilung der anwesenden Elektrolyte unter W. u. die nicht wss. Phase bestimmt, so daß alle zur Prüfung der thermodynam. Formeln der Potentialdifferenz nötigen Größen bekannt waren. Im Falle einer Konzentrationskette ist die EK. = $\frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{x \cdot x''}{x' \cdot N}$, worin x die Konz. der wss. Phase I, x' die Konz. der nicht wss. Phase an der Grenze mit I, x'' dieselbe an der Grenze mit der Elektrodenfl., $N = 1 =$ die Konz. der Elektrodenfl. bedeutet. Ist der Verteilungskoeffizient konzentrationsunabhängig, so ist $x/x' = N/x''$, die EK. = 0; das ist der Fall,

wenn als nicht wss. Phase Phenol, als Elektrolyt KCl oder LiCl benutzt werden. Dagegen wird die Verteilung von KCl zwischen W. u. *i*-Amylalkohol durch die Formel $\alpha/(\alpha')^{1,32} = 480$ ausgedrückt; die EK. $\neq 0$; ihr nach der obigen Gleichung berechneter Wert stimmt mit dem beobachteten vorzüglich überein. Eine Übereinstimmung wurde auch mit LiCl erzielt; die Angaben über seine Verteilung wurden einer Arbeit von DHAR u. DATTA (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 583; C. 1913. II. 839) entnommen. — Bei Unters. der chem. Ketten wurden Pikrinsäure, KCNS, NH₄CNS, KJ, Salicylsäure, CaCl₂, HNO₃, LiCl, KCl, HCl, Eg., Bernsteinsäure, Na₂SO₄, H₃PO₄, Citronensäure u. H₂SO₄ verwendet. In dieser Reihe ladet ein vorangehender Elektrolyt die *i*-Amylalkoholphase stärker negativ auf, als jeder folgende. Salicylsäure, zu KCl-Lsg. (als Elektrolyt I benutzt) zugesetzt, ändert schon bei sehr geringen Konz. die Stromrichtung. — Zum Schluß wird über die EKK. der Ketten Normal-Kalomelektrode | n.-KCl in W. | KCl in *i*-Amylalkohol gesätt. | HgCl | Hg (EK. $\approx 15 \cdot 10^{-3}$ V) u. Normal-Kalomelektrode | 2-n.-KCNS in W. | KCNS in *i*-Amylalkohol | KCl in *i*-Amylalkohol gesätt. | HgCl | Hg (EK. $= 92 \cdot 10^{-3}$ V) berichtet; in beiden Ketten war die wss. Elektrode positiv. (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 405—23. Moskau, Techn. Hochsch.) BIKERMAN.

Washington del Regno, Über die Umwandlung des Nickels in der Nähe des Curiepunktes. Nach WEISS zeigt das Nickel ein magnet. Umwandlungsintervall zwischen 360 u. 400°, keinen scharfen Punkt, nach den elast. Eigenschaften scheint sich das Intervall sogar zwischen 300 u. 400° auszudehnen. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 83. II. 87; C. 1925. I. 161.) Vf. bestimmt von seinem Ni (0,5 mm dickem, angelassenem Draht von Kahlbaum) im elektr. Ofen die Temp.-Widerstandskurve. Rechnet man mit dem bekannten Ausdehnungskoeffizienten auf spez. Widerstand um, so erhält man einen scharfen Umwandlungspunkt (360°), während die magnet. Umwandlung von α - in β -Ni erst bei etwa 400° beendet ist. Elast. elektr. u. magnet. Vorgänge sind in ihrer Art so verschieden, daß eine Übereinstimmung der Temp. der Änderungen gar nicht zu erwarten ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma. [6] 1. 179—81. Neapel. Univ. Phys. Inst.) W. A. ROTH.

William Albert Noyes und William Feagan Tuley, Die Bildungswärme von Stickstofftrichlorid. Beim Einleiten von HCl in eine Lsg. von NCl₃ in CCl₄ werden festes NH₄Cl u. Cl₂ quantitativ nach der Gleichung: $\text{NCl}_3 + 4\text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{Cl}_2$ gebildet. Diese Rk. benutzen Vf. als Grundlage für ihre Best. der Bildungswärme von NCl₃, indem sie die bei obiger Rk. frei werdende Wärme, die Lösungswärme von Cl₂ in CCl₄ u. die Lösungswärme von HCl in CCl₄ messen. Die Best. der Lösungswärme von NCl₃ in CCl₄ wurde nicht versucht; Vf. glauben sie gegenüber den anderen Größen vernachlässigen zu können. Die calorimetr. Messungen wurden in einer 1 l-Dewarflasche, die sich im Eisbad befand, ausgeführt. Das CCl₄ wurde, bevor es in das Reaktionsgefäß gegeben wurde, auf -8° abgekühlt. Die Messungen ergaben die molekulare Lösungswärme von Cl₂ in CCl₄ im Mittel zu 4539 cal, die von HCl in CCl₄ im Mittel zu 3680 cal. Mit Hilfe dieser Werte wurde aus den bei der Rk. gemessenen Wärmetönungen nach Analyse der Lsg. die Reaktionswärme für 1 Mol. NCl₃ zu 41800 cal berechnet. Durch Kombination dieses Wertes mit den Bildungswärmen von HCl u. NH₄Cl ergibt sich die Bildungswärme von NCl₃ gel. in CCl₄ aus gasförmigem N₂ u. gasförmigem Cl₂ zu -54700 cal. Der hohe negative Wert ist von derselben Größenordnung wie der des C₂H₂, was mit dem explosiven Charakter des NCl₃ im Einklang steht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1336—41. Urbana [Ill.], Univ.) JOSEPHY.

N. Jefremow, Campher und Nitrophenole. (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 21; C. 1925. I. 2143.) Die binären Systeme von Campher (I) mit *o*-Nitrophenol (II), *m*-Nitrophenol (III), *p*-Nitrophenol (IV), 2,4-Dinitrophenol (V), Pikrinsäure (VI), 2-Nitroresorcin (VII), 2,4-Dinitroresorcin (VIII), 2,4,6-Trinitroresorcin

(IX), Nitrohydrochinon (X) u. 3-Nitrobrenzcatechin (XI) wurden einer therm. Analyse unterworfen. Ergebnisse: I + II: Eutektikum bei 11,8° u. 45,5 Mol-% II; II löst im festen Zustande bis 8 Mol.-% I ($z = 8$). — I + III. Eutektikum bei 16° u. 41,5 Mol.-% III; die Gemische mit 30% u. mehr III haben starke Neigung zur Unterkühlung. — I + IV. Eutektikum bei -2° u. ca. 36% IV; das eutekt. u. ähnlich zusammengesetzte Gemische ist braunrot, dickfl. u. schwer krystallisierbar. — I + V. Eutektikum bei 69,3° u. 30,7% V; $z = 6,5$. — I + VI. F. der Pikrinsäure liegt nicht tiefer als 122,4°. Eutektikum bei 66,4° u. 30,5% VI; $z = 3,8$. — I + VII. F. des 2-Nitroresorcins: 84,8°. Eutektikum bei 4,63° u. 39,3% VII; $z = \text{ca. } 11$. — I + VIII. F. des VIII ist 142,3°. Eutektikum bei 47,2° u. 29% VIII; z ist wahrscheinlich groß, die Feststellung wird durch Unterkühlungserscheinungen erschwert. — I + IX. Eutektikum bei 82,6° u. 25,3% IX; $z = 16$. — I + X. Eutektikum bei 26,4° u. 33,2% X; alle Gemische sind dickfl. u. gehen leicht in glasigen Zustand über. — I + XI. F. des XI: 83,8°. Eutektikum bei 25,8° u. 38% XI. — Eine Verb. zwischen den Komponenten konnte in keinem System beobachtet werden, was, angesichts der Tatsache, daß nicht nitrierte Phenole solche Verbb. bilden, eine starke Hemmung seitens der NO₂-Gruppe zeigt. — Für einige Systeme werden Mikrophotogramme angegeben. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 255–86.)

BIKERMAN.

N. Jefremow, *Über die Schmelzwärme des Camphers*. Aus Vfs. zahlreiche Messungen der Gefrierpunkterniedrigung des Camphers durch Fremdstoffe (vgl. vorst. Ref.) läßt sich nach der vant'Hoff'schen Formel die Schmelzwärme L des Camphers ermitteln. So wird die Zahl 8,39 cal./g berechnet. Aus der Dampfdruckdifferenz über festem u. fl. Campher folgt $L = 8,35$ cal./g. Die Genauigkeit der aus Vfs. Messungen abgeleiteten Zahl ist bemerkenswert, weil sie 1. nach pyrometr. Methode ausgeführt wurden, 2. weil sie sich auf viel konzentriertere Lsgg. beziehen, als die in der Kryoskopie üblichen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 765–76. Petrograd, Polytechn. Inst.)

BIKERMAN.

J. Brown, *Notiz zur Verdampfung von Flüssigkeiten in „stille“ Luft*. Vf. weist an Hand eines Ausdruckes für die Menge einer in „stille“ Atmosphäre verdampfenden Fl. nach, daß für die Abweichung des Potenzexponenten beim Dampfdruck von Werte 1 nicht nur äußere Faktoren in Betracht kommen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 172.)

GOTTSCHALDT.

K. Mostowitsch, *Zur Theorie des Wasserdampfes*. Es wurden der Dampfdruck, die spezif. Wärme des Dampfes u. die Verdampfungswärme des W. unter der Berücksichtigung der Assoziation $[2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_2]$ im Dampfzustande berechnet u. mit Literaturangaben verglichen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1144–59. 1915. Riga, Polytechn.)

BIKERMAN.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

C. Doelter, *Bedeutung der Kolloidchemie für Mineralogie und Geologie*. Eine große Anzahl von Mineralien ist durch hohen Druck oder hohe Temp. aus Kolloiden entstanden (vgl. Kolloid-Ztschr. 7. 86; C. 1910. II. 1017.) Um zu entscheiden, ob ein Mineral kolloid ist oder war, beobachtet man die Struktur u. Mk. (Kügelchen lassen auf ein Gel schließen) u. die Eigenschaften der Doppelbrechung. Sicherer ist die Färbungsmethode. Fast alle kolloiden Mineralien entziehen Farbstofflsgg. den Farbstoff u. geben ihn nur schwer wieder ab. — Kolloide Mineralien entstehen in der Natur auch aus Solen. (Grubenwasser, Meeresschlamm). Kolloide Mineralien sind amorpher Magnesit u. Opal. — Schalige Struktur, wie bei den Gallen u. Nierensteinen u. Achaten tritt auf, wenn ein gelbildendes Kolloid gleichzeitig mit krystallin. Substanz zur Abscheidung kommt. Oft verhindern Schutzkolloide den Zerfall von Verbb. wie beim Dolomit. — Wichtig sind noch die kolloiden Mangan-

oxydverb., Absorptionsverb. von Manganoxyd u. Kobaltoxyd, das Bauxitmineral (Tonerde-haltiges Gestein mit kolloidem Eisenoxydhydrat gemengt) u. Tonerde-silicate. — In Sedimenten findet man kolloides Magneteisen u. Schwefeleisen. — Die Farbenveränderungen allochromat. Mineralien durch Bestrahlung (Röntgen, Radium) sind nach Ansicht des Vfs. auf ein kolloides Pigment zurückzuführen. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 95—103. Wien.) I.ASCH.

H. A. Kirsch, *Die Kolloidchemie in ihrer Bedeutung für Technik und Gewerbe.* Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Glas-, Edelstein-, Spiegel-, Glühlampen-Industrie, zum Färben von Textilfasern, in der Keramik usw. wird besprochen. (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 65. 250—51.) DIETZE.

A. Boutaric und G. Perreau, *Quantitative Untersuchung der Schutzwirkung, die ein in zur Ausflockung unzureichender Menge zugesetzter Elektrolyt auf eine kolloide Lösung ausübt.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 46; C. 1924. II. 1667.) Man bestimmt die Ausflockungszeit bei verschiedenen Konz. der zugesetzten Elektrolytsg. u. zeichnet die entsprechende Kurve; dieselbe hat eine der Zeitachse parallele Asymptote bei der prakt. nicht mehr ausflockenden Konz. C . Wurde der kolloiden Lsg. δ Tage vor dem Ausflockungsvers. q ccm der Elektrolytsg. zugesetzt, so hat nun C einen anderen Wert, der sich vom früheren um ΔC unterscheidet. Vff. untersuchten im System As_2S_3 in W. + LiCl (als Elektrolyt) die Abhängigkeit des ΔC von δ u. q . Als Funktion von q weist ΔC ein ausgesprochenes Maximum, als Funktion von δ (bei optimalem q) nimmt sie zunächst rasch zu (bis ca. 16 Tagen), dann langsam ab, um schließlich (32 Tage) fast konstant zu werden. — Im System Gummigutt + H_2SO_4 steigt ΔC mit q ununterbrochen an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1337—40.) BIKERMAN.

B. Aarnio, *Hygroskopizität der Gallerten von Fe_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 mit steigender Temperatur.* Mit NH_4OH gefälltes Fe_2O_3 zeigte beim Trocknen bei 100° einen Gehalt von 10% W. u. eine Hygroskopizität (abgekürzt Hygr.) von 34%. Bei 200° ist der Gehalt an W. 1,5%, Hygr. 42%, bei 300° 1% W. 29,6% Hygr. Bei 700° ist es wasserfrei u. ohne Hygr. Al_2O_3 bei 1200° 0,2% W. 0,53% Hygr. Die Hygr. steigt von 24% bei 100° auf 45% bei 400°, ist bei 800° 44%; bei 1000° 17%. SiO_2 Hygr. bei 100° 41%; bei 200° 56%; bei 400° 45%; bei 500° 50%. Bei 1000° wird es wasserfrei, hat aber noch eine Hygr. von 0,62%, bei 1100° noch 0,5%. (Geol. Kommiss. i Finland Geotekn. Meddel. No. 25 Helsingfors 1920. 12p; N. Jahrb. f. Mineral. 1925. I. 232. Ref. STREMMER.) ENSZLIN.

Arthur Simon und Theodor Schmidt, *Über Eisenoxydhydrate und Eisenoxyde.* Es wurden 3 *Eisenoxydhydrate* untersucht. Präparat 1 (durch Fällern von Fe_2Cl_6 mit NH_3) hält mit großer Zähigkeit Cl' fest u. wurde deshalb nur zu Vorvers. benutzt. — Präparat 2 aus Eisen(III)-Nitrat durch Fällern mit NH_3 u. Waschen des Gels mit h. W. — Präparat 3 wurde dargestellt durch 14-tägige Dialyse des Eisen(III)-Nitrats im Schnelldialysator. Bei Abnahme der Säurekonz. tritt Koagulation des Gels ein. Nach Verschwinden des NO_3' wird das Oxydhydrat filtriert u. feucht aufbewahrt. — Von den so hergestellten Präparaten wurden Zersetzungsdiagramme mit Hilfe der von HÜTTIG angegebenen isobaren Arbeitsweise (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 168; C. 1923. I. 1265) mit dem Tensi-Eudiometer aufgenommen. Alle Diagramme zeigen stetigen Verlauf u. geben keinen Anhaltspunkt für die Existenz von Hydraten. Präparat 3, das aus den kleinsten Teilchen besteht, vermag wegen der großen Oberfläche das meiste W. zu binden, Präparat 2 mit großen Teilchen bindet am wenigsten W. Präparat 1 steht dazwischen. Für amorphe Systeme mit Capillardurchmessern der molekularen Größen gelten scheinbar auch beim Fe_2O_3 die osmot. Gesetze. Die Dampfdruckkurve scheint der Gleichung $\ln p_0/p = k/n$ zu folgen. Tritt jedoch gittermäßige Anordnung der einen Komponente z. B. Fe_2O_3 ein, so scheint mit dem Eintritt der anderen Komponente (H_2O) in das Eisenoxyd-

gitter auch diese andere Komponente von den gittermäßig angeordneten Eisenoxymolekeln beeinflusst zu werden u. auch das W. eine teilweise ortsfeste Lage im Gitter einzunehmen (osmot. Gesetze gelten nicht mehr, Röntgendiagramme in bezug auf den Eisenoxydtypus verschwommen). Es ist möglich, daß mit der Zeit u. begünstigt durch Erhitzen immer mehr W.-Molekeln im Gitter eine ortsfeste Lage erreichen, so daß schließlich ein stöchiometr. Verhältnis zwischen Eisenoxyd u. W. bestehen könnte, doch ist es wahrscheinlich, daß die W. bindenden Kräfte bei amorphen Gelen osmot. Natur sind, da sie den osmot. Gesetzen in weiten Grenzen gehorchen. Sicher besteht auch ein Gleichgewicht zwischen dem ortsfesten u. frei beweglichen W.

Es werden die verschiedenen Ergebnisse neuerer Arbeiten besprochen, die die Wertigkeitsgrenzen des Fe gegenüber dem O, festlegen u. den Mechanismus des Überganges von Fe(II)-Oxyd in O-ärmere Verbb. erklären wollen. Reines Fe(III)-Oxyd wurde durch Glühen des Präparates bei 700° bis zur Gewichtskonstanz dargestellt. Mit diesem Präparat wird ein isobarer Abbau ausgeführt. Die Form der Isobare (treppenförmiger Absatz) deutet auf 2 definierte Körper Fe₂O₃ u. Fe₃O₄ u. keine Zwischenoxyde. Zur Erhärtung der Resultate wurden die Eisenoxyde röntgenspektrograph. untersucht u. thermochem. Daten berechnet. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 65—80. Stuttgart, Techn. Hochsch.) LASCH.

Ira D. Garard und Grace E. Duckers, *Herstellung und Eigenschaften einiger Silbersole mit Schutzkolloiden*. Vff. stellen durch Red. von Silbernitratlsgg. mit Formaldehyd oder Traubenzucker bei Ggw. von Dextrin, Agar bzw. arab. Gummi reversible, mit Ausnahme des dextrinhaltigen sehr beständige, negativ geladene Ag-Sole her, deren baktericide Wrkg. derjenigen durch Proteine geschützter käuflicher Präparate gleichkommt. Mit arab. Gummi werden auch ohne weitere reduzierende Zusätze bei längerem Stehen oder beim Erhitzen Ag-Sole erhalten, die durch Elektrolyte auch in hohen Konz. nur teilweise, von starkem A. dagegen vollkommen gefällt werden u. aus AuCl₃, BiCl₃, SbCl₃ u. HgCl₂ die betreffenden Metalle in kolloider Form abscheiden. Der Farbumschlag auf Zusatz von CuCl₂ unter B. von Cu u. AgCl wird zur Unters. der relativen Beständigkeit verschiedener durch arab. Gummi geschützter Ag-Sole benutzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 692—96. New Brunswick, New Jersey.) KRÜGER.

A. Lottermoser, Werner Seifert und Walther Forstmann, *Neue Untersuchungen über das Jodsilberhydrosol*. Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Gelbildungsvorganges. IV. Bei der Umsetzung von KJ u. AgNO₃ entsteht ein Jodsilberhydrosol, wenn man eines der Reagentien im Überschuß läßt u. eine bestimmte Konz. nicht überschreitet (vgl. LOTTERMOSER, Journ. f. prakt. Ch. 72. 39. [1905]). Ist KJ im Überschuß, so erhält das Sol negative Ladung, die von J' herrührt, ist AgNO₃ im Überschuß, positive Ladung, die von Ag' herrührt. Flockung müßte eintreten, wenn der Äquivalenzpunkt zwischen J' u. Ag' erreicht ist. Es hat sich aber gezeigt, daß der „Klarpunkt“ auch von der Konz. der Lsg. abhängig ist. Mit steigender Verd. steigt er über den Äquivalenzpunkt hinaus, bei hohen Konz. tritt er zu zeitig auf. Doch ist er auch von der Rührgeschwindigkeit abhängig. Die Beständigkeit des AgJ-Sols ist an eine bestimmte Mindestmenge des adsorbierten J' bzw. Ag' gebunden, doch ist das positiv geladene Sol beständiger als das negativ geladene. Als Ursache der verschiedenen Beständigkeit ist die Zahl der Nebenvalenzen anzusehen. J kann 6, Ag 2 Nebenvalenzen betätigen. Es könnte also ein J' die 3fache Menge AgJ negativ aufladen als ein Ag'. Dafür, daß in konz. Lsgg. der Klarpunkt vor dem Äquivalenzpunkt liegt, machen Vff. das reichlich entstehende KNO₃ verantwortlich. Das aus verd. Lsgg. dargestellte Sol ist beständiger, weil die JAg-Teilchen kleiner sind u. daher mehr J' adsorbieren. Auch bei der Einw. des positiven auf das negative AgJ-Sol zeigt sich, daß das erstere beständiger

ist. — Vf. bestimmen analog der Zsigmondyschen Goldzahl die Jodsilberzahl für Dextrin = mg Schutzkolloid, welche hinreichen, um die Fällung bei der Titration von 25 cem $\frac{1}{10}$ -n. JK mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 zu verhindern. Die Jodsilberzahl hängt aber auch von der Verd. ab, in der die Titration durchgeführt wird. Sie nähert sich asymptot. einem Grenzwert, der zwischen 30 u. 40 liegt. — Mit steigender Dextrinmenge tritt bei der Titration ein Mehrverbrauch von AgNO_3 ein, der allmählich konstant wird. Dextrin übt auf AgNO_3 Reduktionswrgk. aus. Wird ein positives AgJSol in Ggw. von Dextrin titriert, so ergibt sich ein Minderverbrauch an AgNO_3 . (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 230—44. Dresden, Techn. Hochsch.) LASCH.

P. P. von Weimarn und I. Kagan, *Beiträge zur experimentellen Dispersoidologie*. IV. *Disperse Systeme von Kupferchlorid in Benzol*. (III. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 2177; C. 1916. II. 445). Aus Cu-Oleat u. trockenem HCl in Bzl. wurden kolloide Lsgg. des CuCl_2 in Bzl. dargestellt. Sie waren gelb, amikron., positiv geladen, sehr unbeständig: selbst eine 0,0001-molare Lsg. hat sich in 4 Stdn. abgesetzt, eine 0,01-molare wurde schon während des HCl-Durchleitens gefällt. Die Sole in feuchtem Bzl. sind gleichfalls unbeständig, doch hängt ihre Koagulationszeit nur wenig von der Konz. ab. Mit steigender Feuchtigkeit des Bzl. nimmt die Beständigkeit zuerst zu, dann ab. Bei Ggw. von überschüssigem Cu-Oleat ist das Sol tagelang beständig. — Bei der Unters. wurden neue für hygroskop. Sole geeignete Apparate verwendet, die im Original abgebildet sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 2215—51. 1915.) BIKERMAN.

A. Kuhn und H. Pirsch, *Untersuchungen über die Peptisation von Wismuthydroxyd*. Es wird gezeigt, daß man durch Auswaschen eines Wismuthydroxyd-Nd. (z. B. auf der Zentrifuge) eine optimale solbildende Konz. erreicht, bei welcher der Nd. in Lsg. geht. Dasselbe kann durch stetiges Auswaschen eines Wismuthydroxyd-Nd. nach Art einer Dialyse erreicht werden. Die Peptisation setzte nach 35 Stdn. ein, bei einer spezif. Leitfähigkeit von $2,0 \times 10^{-4}$ rez. Ohm. Der Endzustand der Dialyse war bei $3,3 \times 10^{-6}$ erreicht. Doch waren die so erhaltenen Sole von geringer Beständigkeit. — Es wurden Peptisationsverss. mit Rohrzucker, Mannit, Glycerin u. Milchsücker ausgeführt. Alle erwiesen sich als Peptisatoren. Bei Rohrzucker u. Mannit zeigten sich Konzentrationsmaxima bei 0,05-n., wobei die Konz. an Bi im ersten Fall im Mittel 0,8 g, im zweiten 0,65 g pro Liter betrug. Glycerin u. Milchsücker zeigen keine Konz. Maxima; die Peptisation steigt mit zunehmender Konz. stetig an, bis alles Hydroxyd peptisiert ist. Die entstandenen Sole klären sich mit der Zeit wahrscheinlich durch chem. Rkk. auf. Die Konzentrationskurve zeigt dagegen keine Proportionalität zwischen Konz. u. peptisierter Menge, sondern sie verläuft bei kleinen Konz. des Peptisators stärker als bei großen. Der Anfangsteil ähnelt einer Adsorptionskurve, während sie bei größeren Konz. mehr lineare Gestalt annimmt. — Bei Rohrzucker u. Mannit scheinen reine Peptisationsvorgänge vorzuliegen, während bei Glycerin u. Milchsücker deutlich chem. Prozesse (Komplexverbb. der Peptisatoren mit Bi) mitwirken. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg. Bd. 310—18. Leipzig, Univ.) LASCH.

Georg Wiegner, *Dispersität und Basenaustausch (Ionenaustausch)*. Vf. untersucht gemeinsam mit R. Gallay, welche Bedeutung der Basenaustausch für den Hydratations- u. Imbibitionszustand von Tonultramikronen hat u. welchen Einfluß der Ionenaustausch auf das Dispersitätsgleichgewicht von Tönen hat. — Es werden allgemeine Betrachtungen angestellt über die Teilchenladung, das Teilchenpotential u. die Stabilität. — Die Ladung wird durch an der Oberfläche der Ultramikronen haftende Ionen gegeben, die auch den Ladungssinn bestimmen. Nach FAJANS u. BECKERAT (Ztschr. f. physik. Ch. 97. 478; C. 1921. III. 281) werden solche Ionen besonders gut adsorbiert, die mit den Atomen der Oberfläche dehydratisierte, das heißt

weniger l. Verbb. geben. So werden von Ton diejenigen Ionen an der Oberfläche festgehalten, die mit den Al-Atomen unl. oder partiell dehydratisierte Verbb. liefern, wodurch die negative Ladung erzeugt oder erhöht wird. Die Koagulation eines Teilchens hängt von seinem Potential ab. Je größer das Potential, desto größer die Stabilität. Beim Zusatz eines Elektrolyten tritt eine Neuordnung der Ionenschichten ein. Einwertige Ionen haften fester u. haben geringere Koagulationswrkg. als zweiwertige. — Ultramikronen mit hydratisierten Ionen im Innern sind in W. voluminös, schleimig. Die Eigenschaften nähern sich denen eines hydrophilen Sols. Die Ultramikronen mit weniger hydratisierten Teilchen im Innern sind körniger, wasserärmer, hydrophob. Bei Elektrolytmischungen bestimmt das Ionengleichgewicht, das sich nach dem Basenaustausch einstellt, das Hydratationsverh. der Ultramikronen.

Vf. berechnet nach der Formel von FREUNDLICH das Potential eines Tonteilchens mit 110 Millivolt, u. daß es mit 78200 Ionen an der Oberfläche negativ aufgeladen wäre, wenn der Abstand der Ionen auf $5 \mu\mu$ geschätzt würde. Hintereinander geschaltet würden die negativen Potentiale von 1 g Ton in Teilchen von $0,5 \mu$ Durchmesser ungefähr $\frac{2}{3}$ Billionen V ergeben mit einer negativen Ladung von $7,17 \cdot 10^{-2}$ Coulomb. Aus ultramkr. Messungen — nämlich Koagulation verschiedener Tone mit wachsenden Elektrolytmengen u. Beobachtung der Abnahme der Zahl der Ultramikronen — wurde festgestellt, daß die Tone um so stabiler sind, je mehr das Kation der äußeren Ionenschale um das Ultramikron hydratisiert ist. Die Tone sind um so mehr hydratisiert u. um so weniger elektrolytempfindlich, je stärker die Hydratation der äußeren Ionenschale ist. Der Na-Ton zeigt die stärkste Viscosität, der K-Ton die geringste. Je stärker dehydratisiert ein zugesetztes Ion ist, desto rascher koaguliert es den Ton, wie an Sedimentationsverss. bewiesen wird. Mit zunehmender Konz. des Koagulators werden bei geringem Salzzusatz, also bei langsamer Koagulation, die Flocken größer, was sich an gesteigerter Viscosität der Suspensionen zeigt. Die am wenigsten hydratisierten (koagulierenden) Ionen bilden in gleicher Konz. die größten Aggregate mit der größten Durchlaufzeit im Viscosimeter. Mit zunehmender Konz. des Koagulators sinkt die Viscosität wieder; wahrscheinlich macht sich die Rückwrkg. der erhöhten Salzkonz. im Dispersionsmittel auf den Wassergehalt der Ultramikronen geltend, die bei größerer Salzkonz. W. abgeben u. schrumpfen. Im allgemeinen ist die Viscosität bei den Koagulaten von Tönen mit stärker hydratisierten Stabilisatoren höher als bei denen mit weniger hydratisierten, z. B. bei reinen Na-Tönen höher als bei NH_4 - u. K-Tönen. — Basenaustausch u. Hydratation der Ionen spielen bei allen Dispersitätsänderungen der Tone eine große Rolle. — Ganz ähnliche Beziehungen für die Mitwrkg. des Ionenaustausches bei der Koagulation bestehen bei allen Dispersoiden, die einem stabilisierenden Elektrolyt mit einem an der Oberfläche des Teilchens haftenden Ion, ihre Stabilität verdanken. Ein gutes Beispiel sind V_2O_5 -Sole, die mit vanadinsaurem Ammon oder mit $(\text{VO}_3)\text{H}$ stabilisiert sind. — Es werden noch Koagulationsverss. an den sogenannten Biltzischen Solen $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{VO}_3' \cdot \text{NH}_4$ beschrieben. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 341—69. Zürich, Techn. Hochsch.)

LASCH.

A. Galecki, *Physikalisch-chemische Studien an Goldhydrosole*. Vf. schlägt vor, die Kolloide nach ihrer Zähigkeit in 2 Gruppen einzuteilen u. die mit geringerer Viscosität „goldartige“, die mit größerer „eiweißartige“ zu nennen. — (Über Viscositätsmessungen vgl. FREUNDLICH u. SCHALCK, Ztschr. f. physik. Ch. 108. 153; C. 1924. I. 2077; Wo. OSTWALD, Ztschr. f. physik. Ch. 111. 62; C. 1924. II. 2680.) Vf. mißt in Gemeinschaft mit M. Dadlez die Zähigkeit der nach der Zsigmondyschen Formelmethode hergestellten Goldhydrosole. Mit der Koagulation der Goldhydrosole durch Alterung oder Elektrolytzusatz erreicht die Vis-

cosität ein Minimum u. steigt dann wieder zu höheren Werten an. Die kleinsten Werte entsprechen dem Augenblick, wo der Umschlag von rot in violett stattfindet. Die größte Viscosität besitzen frisch bereitete Sole. Bei der Alterung erreicht die Viscosität gewisse Endwerte, die nur wenig voneinander verschieden sind. Die niedrigsten Anfangswerte besitzen die größeren Hydrosole. — Ferner wurde die Viscosität von submkr. ungleichförmigen u. gleichförmigen u. von amkr. Goldsolen untersucht. Der Dispersitätsgrad wurde aus der katalyt. Zers. von H_2O_2 bestimmt. Die Rk.-Geschwindigkeit ist proportional der entwickelten Oberfläche. Auf diese Weise wurde gefunden, daß gleichförmige submkr. wie auch amkr. Goldhydrosole die geringste Viscosität besitzen. Die Viscosität der Goldsole ist vom Dispersitätsgrad unabhängig, steigt aber bei Belichtung. Der Zähigkeitszuwachs ist proportional der angewendeten Lichtmenge. Die katalyt. Wrkg. der nach der Formolmethode hergestellten Goldsole auf die Zers. von H_2O_2 , wurde in Gemeinschaft mit K. Bincer u. I. Krzeczowska untersucht. In neutraler Lsg. wirken die Sole in verschiedenen Graden, wobei die Alterung die Wrkg. herabsetzt. In alkal. Lsg. ist die Wrkg. energischer u. es gibt ein Optimum der Alkalikonz. — Die nach DOERINGKE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 63. 344 [1909]) hergestellten Sole wirken in neutraler Lsg. nicht, sie wirken sogar hemmend auf die Katalyse ebenso wie die von GROH (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 414; C. 1914. II. 1295). — An nach der Zsigmondschen Keimmethode hergestellten Goldhydrosohlen wurde bewiesen, daß die katalyt. Wrkg. mit dem Dispersitätsgrad geradlinig verläuft. Eine Ausnahme bilden nur die Goldhydrosole nach GUTBIER-VARÁDY (vgl. RUSZNAK; Ztschr. f. Physik. Ch. 85. 681; C. 1914. I. 1139), indem nämlich die bei Temp. von über 50° hergestellten Katalysatoren in alkal. Lsg. kein Wirkungsoptimum zeigen. — Es werden ferner die Temp.-Koeffizienten der katalyt. Zers. von H_2O_2 , durch Goldhydrosole, die nach der Zsigmondschen Keimmethode u. nach GUTBIER-VARÁDY hergestellt waren, bestimmt. Es zeigen die unterhalb 50° hergestellten Katalysatoren einen mit steigender Temp. abnehmenden Koeffizienten, während die über 50° hergestellten sich verschieden verhalten. Die ultramkr. Unters. der Sole nach GUTBIER-VARÁDY zeigt, daß diese eine ausgezeichnete amkr. Phase besitzen, besonders wenn sie bei höheren Temp. hergestellt sind. — Viscosimetr. Messungen zeigen 2 Gruppen, eine mit höherer u. eine mit geringerer Zähigkeit. — Aus elektrophoret. Messungen geht hervor, daß die Beweglichkeit der Goldteilchen nach GUTBIER-VARÁDY in der Richtung Au_{200} zu Au_{900} abnimmt. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 154—84. Posen, Univ.)

LASCH.

P. P. von Weimarn, *Einige Beiträge zur Dispersoidlehre der Cellulose*. Die Cellulosefasern stellen Aggregatteilchen vor, die aus Ultramikrokrystallen bestehen, die axial zueinander orientiert sind. Auch die Cellulosefaser bestehen wahrscheinlich aus solchen Krystallen. — Nach der Zerteilungstheorie des Vf. können alle konz. wss. Lsgg. ll. Salze bei entsprechenden Bedingungen in bezug auf Druck u. Temp. disperse Auflösungen der Cellulose hervorrufen. Besonders Salze, die eine große Fähigkeit zur Hydratation haben, wie Thiocyanate, Bromide u. Jodide veranlassen schon bei gewöhnlichem Druck u. Temp. unter 100° solche Auflösungen. Die Faser quillt erst, wird dann in Flocken zerteilt u. verschwindet allmählich, ist erst noch mkr. sichtbar, wird aber später teilweise sogar im Ultramikroskop unsichtbar. Dies rührt nicht immer von der Kleinheit der Teilchen sondern zum Teil auch von opt. Eigenschaften her. Die Lsgg. sind sehr viskos, vollkommen klar u. nur leicht opalescent. Beim Abkühlen kann man manchmal Gelbildung beobachten. Über 4% wird das Gel hart u. elast. Solche Gele von Salz befreit u. getrocknet geben Films, die Lsgg. durch Düsen gepreßt Kunstseide. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 103—109. Osaka.)

LASCH.

H. Ambronn, Über Gleitflächen in Cellulosefasern. Die alte Hypothese von NÄGELI u. BRÜCKE von der kristallin. Struktur der Zellwände wird in Zusammenhang gebracht mit den sogenannten „Verschiebungslinien“, die in Membranen langgestreckter Bastzellen auftreten. Es sind das schief zur Längsachse stehende Linien mit annähernd konstantem Neigungswinkel. Sie ähneln den sogenannten Gleitflächen bei den Krystallen u. machen sich auch im Polarisationsmikroskop bemerkbar; nur sind die Verhältnisse komplizierter als bei den echten Krystallen, indem eine Verlagerung der Achsen auftritt. Auch Cellulosefasern, die nicht aus Hohlräumen sondern aus massiven Streifen bestehen, wie die Epidermiszellen von *cabaca scandens* zeigen Verschiebungslinien. An künstlichen Cellulosefasern, wie bei der Cu- oder Viscoseseide kann man niemals Verschiebungslinien beobachten, auch nicht durch mechan. Einw. Ebenso wenig an den sonst ganz gleichmäßig ausgebildeten Haaren oder an Baumwollfasern. Dünne Zellfäden entstehen auch in den Samen von Cruciferen u. in den Haaren der Früchtchen verschiedener Senecio-Arten. Sie sind stark doppelbrechend, zeigen aber keine Verschiebungslinien, färben u. entfärben sich meist rascher u. sind weniger resistent gegen Macerations- u. Quellungsmittel. Sie bewirken Auflockerung des mizellaren Aufbaus. Man könnte sie nach F. RINNE als „Fastkrystalle“ bezeichnen. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 119—31. Jena, Univ.) LASCH.

Robert Wintgen und Erich Meyer, Über die Einwirkung von kolloidem und semikolloidem Eisenoxyd auf wässrige Gelatinelösungen. I. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 34. 289; C. 1924. II. 1165.) Es wird die Fällung von *Gelatinelsgg.* durch *Eisenoxyd-Sole* untersucht u. zwar in 2 Versuchsreihen. In einer Reihe wird die gleiche Menge Eisenoxyd mit steigenden Mengen Gelatine versetzt, in der anderen Reihe umgekehrt. Vor dem Mischen wird mit W. immer auf das gleiche Vol. aufgefüllt. Es zeigt sich, daß sich 2 Gruppen von Verss. verschieden verhalten. Gruppe 1 sind diejenigen Fällungsreihen, bei denen das fehlende W. zur Gelatine, Gruppe 2 bei denen es zur Eisenoxydlsg. zugesetzt wurde. Es tritt im ersten Fall eine Fällung ein, die mit steigendem Gelatinezusatz immer stärker wird u. unter Umständen ein Maximum erreicht. Doch ist der Maximumpunkt nicht scharf. Im zweiten Fall wird die Fällung mit steigendem Gelatinezusatz ebenfalls stärker, nimmt aber bei weiterem Zusatz wieder ab, bis sich alles gelöst hat. Bei noch weiterem Zusatz entsteht wieder eine Fällung. — Geht man von 1%ig. Gelatinelsgg. aus, so wird die erste Fällung durch mehr mg Gelatine erreicht, als wenn man von 5%ig. Lsg. ausgeht, trotzdem beide Lsgg. nach dem Verd. den gleichen Gelatinegehalt haben. Es ist anzunehmen, daß aus 5%ig. Lsgg. dargestellte Gelatine nicht so hoch dispers ist als aus 1%ig. Die größeren Teilchen des 5%ig. Sols sind weniger stabil, ebenso ältere Sole. Ein Unterschied besteht auch zwischen den typ. kolloiden Eisenoxydsolen u. den Krystalloiden nahe stehenden Solen. Bei den ersteren ist um so mehr, bei den letzteren um so weniger Gelatine zur ersten Fällung erforderlich, je stärker die Eisenoxydsole verd. waren u. zwar ist die zur Fällung nötige Menge bei ersteren von der Verd. linear abhängig, bei letzteren ergeben sich Kurven. — Im allgemeinen sind die Erscheinungen viel verwickelter als bei den vom Vf. untersuchten *Chromoxydsolen*, die ein scharfes Fällungsmaximum zeigen. In diesem Punkt wurden von einem Äquivalentaggregat Chromoxyd immer rund 30000 g Gelatine gefällt. (Kolloid-Ztschr. 36. 369—79. Erg.-Bd. Köln, Univ.) LASCH.

Ja. Schechtman, Änderung der Oberflächenspannung der Lösungen als Funktion ihrer Konzentration. Nach der Steighöhenmethode wurde die Oberflächenspannung γ der Lsgg. von *Naphthalin* in *Bzl.* bestimmt. γ wächst mit der Konz. c (in Mol./l) nach der Gleichung $\gamma = 28,65 + 1,1079 c$ (bei 20°). Der Temperaturkoeffizient

$\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{dt}$ bei 20° ist 0,00453. Die zur Berechnung von γ erforderliche D der Lsgg. wurde gemessen; es ergab sich: $D_c = 0,8787 + c/51,654$ (bei 20°). (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 657—62. Moskau.) BIKERMAN.

The Svedberg, Zentrifugierung, Diffusion und Sedimentationsgleichgewicht von Kolloiden und hochmolekularen Stoffen. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2677; C. 1925. I. 2025.) Vf. hat in Gemeinschaft mit RINDE eine *Ultrazentrifuge* konstruiert, die dazu dient, die Teilchengröße amikroskop. Kolloide u. hochmolekularer Verb. zu bestimmen. Es wurde die Fallgeschwindigkeit von Au-Teilchen bis zu $2\mu\mu$ bestimmt. — Die Fl. ist in dieser Zentrifuge zwischen planparallelem Glas oder Quarzplatten eingeschlossen u. wird bis 60 Stdn. bei 8900 Touren in der Min. zentrifugiert. Es wird nun ein Lichtbündel so durch die Zentrifuge geleitet, daß eine darüber montierte Camera jedesmal, wenn die Kurve einen bestimmten Punkt passiert, ein Bild der kolloiden Lsg. auf eine photograph. Platte wirft. Die Bilder werden durch ein Mikrophotometer analysiert u. mit Bildern von Solen bekannter Konz. verglichen. Für ein *Au-Sol* nach FARRADAY-ZSIGMONDY wurde der Teilchenradius nach der Keimmethode mit $2,5\mu\mu$, aus der Messung der Fallgeschwindigkeit mit $2,4\mu\mu$ bestimmt. Diffusionsmessungen werden so ausgeführt, daß eine Schicht der zu untersuchenden Lsg. unter eine Säule von Lösungsm. geschichtet wird u. von Zeit zu Zeit photograph. Aufnahmen gemacht werden. Durch Messen der Verschiebung der Grenzfläche zwischen Lösungsm. u. Lsg. kann man das Mol.-Gew. oder die Teilchengröße disperser Kolloide nach einer vom Vf. angegebenen Formel berechnen. Bei hochdispersen Solen, wo sich die Grenzfläche während der Messung durch Diffusion verschiebt, wird durch mikrophotometr. Registrierung einer photograph. Aufnahme die Konzentrationskurve ermittelt. Die Grenzfläche geht durch den Punkt, wo die Konz. auf die Hälfte gesunken ist. — Vf. leitet die mathemat. Formeln zur Best. des Mol.-Gew., des Teilchenradius von gleichkörnigen u. nicht gleichkörnigen Kolloiden u. Kolloidelektrolyten, der Fallgeschwindigkeit in der Zentrifuge u. des Sedimentationsgleichgewichts nach diesem Verf. ab. In gewissen Fällen dient die Methode auch zum Studium der *Hydratation*, der elektrolyt. *Dissoziation*, sowie der *Adsorption* von Elektrolyten. Es wird z. B. die Adsorption von *Gelatine* an Au-Teilchen u. die daraus resultierende Hydratation bestimmt. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 53—64. Upsala, Univ.) LASCH.

E. Demoussy, Über die durch die Diffusion bewirkte Zerstörung des Konzentrationsgleichgewichtes. Über eine gemischte Lsg. von Ca-Acetat u. HCl wird eine gleich konz. HCl-Lsg. geschichtet. HCl diffundiert nach unten, die Konz. der Säure (maßanalyt. bestimmt) u. des Cl (maßanalyt. bestimmt) in den unteren Schichten übersteigt die in den oberen. Die Differenz nimmt mit der Zeit zuerst zu (10—12 Tage lang), dann ab. Die größte Differenz erreicht 200%. — Die Erscheinung tritt auch dann auf, wenn die untere Lsg. durch eine Membran aus Pergamentpapier von der oberen getrennt wird. Die bei dieser Anordnung stattfindende Säureanreicherung in der Pergamentpapierzelle, die eine Erhöhung des osmot. Druckes derselben herbeiführt, vergleicht Vf. mit gewissen Vorgängen in lebenden Zellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1359—61.) BIKERMAN.

Gerhart Jander und Hermann Schulz, Versuche über die Verwendung des Diffusionskoeffizienten zur Bestimmung der Molekulargröße schwerer, amphoterer Oxydhydrate in alkalischer Lösung. Nach Verss. der Vf. (vgl. S. 535) leiten sich die Alkalitantalate von einer mindestens 6-bas. *Tantalsäure* ab u. sind die höchst bas. Alkalisalze einer *Pentatantalsäure*. Nach RIECKE (Ztschr. f. physik. Ch. 6. 564 [1890]) ist $D\sqrt{M} = k$, D = Diffusionskoeffizient, M = Mol.-Gew. Diese Formel gilt für verwandte Stoffe u. solche ähnlicher Zus. Vergleicht man den

Diffusionskoeffizienten des K-Tantalates mit dem eines Komplexsalzes von wahrscheinlich ähnlichem aber bekanntem Mol.-Gew., so ist in der Gleichung:

$$D\sqrt{M_1} = D_2\sqrt{M_2}$$

M_1 die einzige unbekannte Größe. — Zum Vergleich wurde *Natriumhexamolybdänpentaperjodat*, $\text{Na}_5[\text{J}(\text{MoO}_4)_5]$, herangezogen, dessen Mol.-Gew. 1200 ist, während das des *Kaliumpentatantalates*, $\text{K}_7[\text{Ta}(\text{TaO}_4)_5]$, 1440 sein würde. Das $\text{Na}_5[\text{J}(\text{MoO}_4)_5]$ wurde nach BLOMSTRAND (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 1. 10 [1892]) dargestellt. Zur Best. des Diffusionskoeffizienten wurde die Methode von ÖHOLM, Ztschr. f. physik. Ch. 50. 312 [1904] angewendet. Aus den Tabellen u. der graph. Darst. ergibt sich, daß der Diffusionskoeffizient für das $\text{Na}_5[\text{J}(\text{MoO}_4)_5]$ in reinem W. viel höher ist als in alkalinitrathaltigen Lsgg. Das abdissoziierte Na^+ schleppt den schwerer beweglichen Hexamolybdänsäurerest mit sich. Auch wirkt die sekundäre Dissoziation des komplexen Anions u. die erhöhte Diffusion der Einzelbestandteile auf den Gesamtkoeffizienten ein. Wird die Dissoziation des $\text{Na}_5[\text{J}(\text{MoO}_4)_5]$ zurückgedrängt, so sinkt der Diffusionskoeffizient. Der kleinste der gefundenen Werte scheint der am ehesten richtige zu sein, weil das $\text{Na}_5[\text{J}(\text{MoO}_4)_5]$ keine stark komplexe Verb. ist.

In derselben Weise wurden Verss. über den Diffusionskoeffizienten des Kaliumtantalates vorgenommen. Als Lösungsm. dienten W., KNO_3 u. KOH -Lsgg. verschiedener Konz. Auch beim Kaliumtantalat ist in W. als Lösungsm. der Diffusionskoeffizient relativ hoch, in 0,1-n. KOH oder KNO_3 -Lsg. sinkt er. Im allgemeinen verhalten sich das $\text{Na}_5[\text{J}(\text{MoO}_4)_5]$ u. das $\text{K}_7[\text{Ta}(\text{TaO}_4)_5]$ bzgl. des Diffusionskoeffizienten qualitativ gleich. Setzt man in die Gleichung $D_1\sqrt{M_1} = D_2\sqrt{M_2}$ die unter gleichen Bedingungen ermittelten Diffusionskoeffizienten, nämlich für Kaliumtantalat 0,24 u. für $\text{Na}_5[\text{J}(\text{MoO}_4)_5]$ 0,29 u. das bekannte Mol.-Gew. 1202, so erhält man für das Tantalat ein Mol.-Gew. von etwa 1750. Dieser Wert stimmt mit dem aus der schemat. Formel $\text{K}_7\text{Ta}_5\text{O}_{18}$ errechneten 1450 der Größenordnung nach überein. (Kolloid-Ztschr. 36. 109—18. Erg.-Bd. Göttingen, Univ.)

LASCH.

A. Rakowski, *Zur Adsorptionslehre*. (11. Mitt.). *Hysteresis des Hydratationsgrades der Cellulose*. (13. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 371; C. 1923. III. 1373.) Bei der Unters. der Quellung u. Entquellung im Wasserdampf nach VAN BEMMELN zeigten Verbandwatte u. Filtrierpapier eine schwache Hysteresis u. geschlossene Cyclen (d. h. der Hydratationsgrad über dem reinen W. wurde durch vorheriges Trocknen nicht beeinflußt). Mit Lein- u. Flachsfasern konnte der Cyclus nicht geschlossen werden, weil sie in feuchter Atmosphäre sich zu rasch mit Schimmelpilzen bedecken. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 18—21. 1915.) Bf.

A. Rakowski, *Zur Adsorptionslehre*. (12. Mitt.). *Über das Prinzip der Wasserbeweglichkeit in Adsorptionsverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.). Die Beobachtung VAN BEMMELNS (Die Adsorption, Dresden, 1910) u. LÖWENSTEINS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 63. 69; C. 1909. II. 952), wonach die Zerkleinerung wasserhaltiger Körper die Geschwindigkeit der Wasserabgabe seitens der Körper nicht beeinflußt, weist auf die große Beweglichkeit des W. hin in Körpern, die es als absorbierte Substanz enthalten. Diese erhöhte Beweglichkeit tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Entwässerung von verd. H_2SO_4 nach der van Bemmelschen Methode verfolgt, weil — bei gleicher Dampfdruckdifferenz — H_2SO_4 ihr W. viel langsamer verliert, als die Stärke. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1326—29. 1915.)

BIKEMAN.

Raphael Ed. Liesegang, *Zur Haftdrucktheorie*. Aus den Verss. von TOMITA (Biochem. Ztschr. 153. 335; C. 1925. I. 1960) darf nicht geschlossen werden, daß die Haftdrucktheorie von TRAUBE auch für lipoidhaltige Gallerten u. Membranen gilt. Nach TOMITA dringt *Butter-* u. *Caprylsäure* trotz höherer Oberflächenaktivität nicht rascher in *Gelatinegallerten* ein als *Essigsäure*. — Enthält die Gelatine 2%.

Lecithin, so dringt Caprylsäure rascher ein; bei Buttersäure u. CH_3COOH ist es umgekehrt. TRAUBE sagt: Letztere dringen auf dem Wasserweg ein, Caprylsäure auf dem Wasser- u. Lipoidweg. Nach Ansicht des Vfs. ist das Lecithin in der Gelatinegallerte in Emulsionsform, also gar kein Lipoidweg vorhanden. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 82—23. Frankfurt a. M.) LASCH.

M. Rakusin und A. Nesmejanow, *Über das Verhalten wässriger und alkalischer Sublimatlösungen gegen verschiedene Adsorbentien*. $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. Kaolin adsorbieren HgCl_2 , nicht; die Holzkohle adsorbiert aus W. stärker als die Tierkohle, aus A. schwächer. (Mitt. über wissenschaft.-techn. Arbeiten in der Republik [russ.] 13. 44—47. 1924. Sep.) BIKERMAN.

M. Rakusin und A. Nesmejanow, *Einwirkung des Kaolins auf wässrige Lösungen von Schwermetallsalzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Kaolin adsorbiert aus CuSO_4 -Lsgg. mehr W. als Salz, dadurch die Konz. der Lsg. steigernd; es ändert die Konz. von NiSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsgg. nicht. (Mitt. über wissenschaft.-techn. Arbeiten in der Republik [russ.] 13. 47—49. Sep.) BIKERMAN.

Werner Mecklenburg, *Über den Wassergehalt von Entfärbungskohlen*. (Nach Unterss. von E. Spörry u. K. Stolba.) Die Entfärbungswrk. einer Kohle ist in vielen Fällen von dem W.-Gehalt abhängig. Eine Kohle muß auf ihre Leistungsfähigkeit in dem vorliegenden Feuchtigkeitszustand geprüft werden u. das Resultat rechner. auf Trockensubstanz bezogen werden. Die Prüfung der getrockneten Kohle führt zu falschen Ergebnissen. Aus Spodiumstaub kann man eine Kohle herstellen, die zur Entfärbung des roten Farbstoffs aus Schilcherwein geeignet ist, diese Eigenschaft aber getrocknet verliert. (Chem.-Ztg. 49. 429—30. AuBig a. E.) JUNG.

Macgregor Skene und Gladys L. Stuart, *Die in Salzlösungen durch Sphagnum freigemachte Säure*. Schüttelt man Sphagnum oder Torf mit einer verd. Salzlsg., dann wird die Säure des Salzes frei. So werden von einer 0,025% CuCl_2 -Lsg. 75% des Cu adsorbiert, Desgleichen wird beim Schütteln von Torf mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. von NaCl , Na_2SO_4 , $\text{NaOOC}\cdot\text{CH}_3$, Na-Citrat , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, die Acidität geändert. Auch hier zeigt sich, daß die freie Säure aus dem Salz u. nicht etwa aus dem Torf stammt. (Nature 115. 605—6. Aberdeen, Univ.) BECKER.

L. Escande und M. Ricaud, *Über die Ähnlichkeit zäher Flüssigkeiten*. Verss. an W. u. 3 Qualitäten Öl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1326—28.) BIKERMAN.

B. Anorganische Chemie.

Abraham Henwood, Raymond M. Garey, Woolf Goldberg und Elner Field, *Eine bequeme Methode zur Erzeugung von Schwefelwasserstoffgas*. Ein erhitztes Gemisch von Paraffin u. Schwefel entwickelt nach der Gleichung:



reinen, H_2 -freien H_2S , welcher für analyt. Zwecke gut geeignet ist. Die Ausbeute soll gut sein. (Journ. Franklin Inst. 199. 685—86. Philadelphia, Central High School.) BECKER.

P. Budnikow, *Wirkung einiger gasförmiger Substanzen auf Gips bei hoher Temperatur*. Glühen des Gipses in trockner Luft bei 1000° ergab 0,3% SO_2 . — Bei 920° verläuft die Rk. mit CO fast vollständig nach der Gleichung: $\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} = \text{CaS} + 4\text{CO}_2$. Aus den Verss. kann man schließen, daß sie über 900° nach Gleichung: $\text{CaSO}_4 + \text{CO} = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ verläuft. — Mit Wasserdampf tritt bei 100° geringe Rk. ein; Steigerung auf 1100° u. Zusatz von Kohle erhöht die Ausbeute an CaO. — Trockner H_2 verwandelt bei 1000° 70% in CaS; reduziert man die Hälfte u. glüht ohne H_2 bei 1100° weiter, so verläuft die Rk.: $3\text{CaSO}_4 + \text{CaS} = 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$. — Mit H_2S verläuft die Rk. bei 1000° hauptsächlich nach: $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; bei höherer Temp. zum

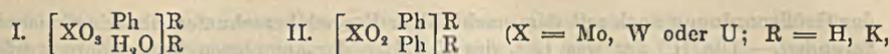
großen Teil nach der Gleichung: $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$. — Mit CS_2 wurden bei 1000° 46% CaS erhalten: $\text{CaSO}_4 + \text{CS}_2 = \text{CaS} + 2\text{SO}_2 + \text{C}$. — Bei NO steigt die Menge CaO mit der Temp. Die Rkk. können nach der Gleichung: $\text{CaSO}_4 + 4\text{NO} = \text{CaS} + \text{NO}_2$ u. $\text{CaSO}_4 + \text{NO} = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{NO}_2$ ausgedrückt werden. — Die Wrkg. von COCl_2 entspricht wahrscheinlich der Gleichung: $\text{CaSO}_4 + \text{COCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$. — Die Zerlegung mit S_2Cl_2 verläuft vollständiger in Ggw. von Kieselerde: $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$; $2\text{CaSiO}_3 + 2\text{S}_2\text{Cl}_2 = 2\text{CaCl}_2 + 2\text{SiO}_2 + \text{SO}_2 + 3\text{S}$. — Mit *Chlf.* wurde CaCl_2 u. CaCO_3 , SO_2 u. COCl_2 erhalten, mit CCl_4 , CaCl_2 u. in den Gasen auch COCl_2 . — Die Wrkg. von NH_3 geht nach 2 Richtungen: $3\text{CaSO}_4 + 8\text{NH}_3 = 3\text{CaS} + 4\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{O}$; die SO_2 bildet mit NH_3 amidoschweflige Säure. Diese gibt mit $\text{W.} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Mit Cl_2 gingen 34,15% in CaCl_2 über, in Ggw. von Kieselerde 68,9%, von Kohle 65,9%. — Mit *Petroleumdämpfen* gingen 11% in CaS über. — Mit SO_2 u. CO_2 in Ggw. von Kohle wurde keine Spaltung beobachtet. (Chem.-Ztg. 49. 430—31. Iwanowo-Wosnessensk, Polytchn. Inst.) JUNG.

Robert Stumper, *Die chemische Zusammensetzung des Rostes*. Vf. untersucht die Zus. des Rostes u. stellt für ihn die Formel auf $x\text{FeO}$, $y\text{Fe}_2\text{O}_3$, $z\text{H}_2\text{O}$, in der x , y , z die Variablen sind. — Die Bildung des Rostes erklärt er folgendermaßen: Während der ersten Phase der Oxydation des Fe entsteht $\text{Fe}(\text{OH})_2$, das durch weitere Wrkg. des O in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergeht. In den unterhalb liegenden Schichten, an die der O_2 schwerer herankommt, bleibt das Fe teilweise als $\text{Fe}(\text{OH})_2$ erhalten. Das Gemisch $a\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot b\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibt dann H_2O ab unter B. von $x\text{FeO}$, $y\text{Fe}_2\text{O}_3$, $z\text{H}_2\text{O}$. Eine quant. Unters. des Rostvorganges als Abhängige von der Zeit führte in der Tat zu dem Ergebnis, daß am Anfang der Oxydation fast nur FeO gebildet wird. Im Laufe der Zeit nimmt die Menge FeO rasch ab, so daß der Verlauf einer Kurve, deren Abszissen die Zeiten u. deren Ordinaten die zugehörigen Summen ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) sind, allein durch die Menge des gebildeten Fe_2O_3 bestimmt wird. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 150—158. Burbach.) GRZENKOWSKI.

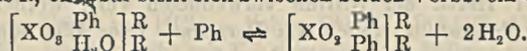
Henri Abraham und **René Planiol**, *Über das magnetische Eisensquioxid*. Das magnet. Ferrioxyd wird dargestellt, indem man ein gewöhnliches Ferrioxyd bei 500° in einem H_2 - oder CO -Strom bis zum Magnetit, Fe_3O_4 , reduziert. Dieser Magnetit ist magnet., wie der natürliche, u. unterscheidet sich davon nur durch die leichte Entzündbarkeit. In der Luft verbrannt, gibt er wieder das unmagnet. Fe_2O_3 . Oxydiert man ihn aber in einem Luftstrom bei nur 200 — 250° , so erhält man ein gelblichbraunes Pulver von der Zus. Fe_2O_3 , dessen Magnetismus aber an den vom Magnetit heranreicht. Das Pulver bleibt an der Luft bei tieferen Temp. unveränderlich, bei 600 — 700° wandelt es sich vollständig ins unmagnet. Ferrioxyd um. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1328—29.) BIKERMAN.

G. R. Levi und **G. Tacchini**, *Über die Nichtexistenz des Nickelsuboxyds*. Die durch partielle Red. von NiO u. partielle Oxydation von Ni erhaltenen Prodd. werden mit Hilfe der X-Strahlenanalyse untersucht. Dabei stellen Vf. fest, daß es sich jedesmal um Mischungen von Ni u. NiO handele. Ni_2O konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. (Gazz. chim. ital. 55. 28—32.) GOTTFRIED.

L. Fernandes, *Über die Koordinationsvalenz von zwei Oxygruppen in ortho-Stellung*. I. Komplexe des Brenzcatechins und des Pyrogallols mit den Säuren der Molybdängruppe. Vf. untersucht die B. von Komplexen bei der Einw. von MoO_3 , WO_3 u. UO_2 auf Brenzcatechin u. Pyrogallol. Die freien Säuren sind im Gegensatz zu ihren Salzen wenig stabil; als Basen wurden verwandt: Alkalimetalle, NH_3 , $\text{Ti}(\text{I})$ oder organ. Basen. Die Verbb. mit organ. Basen haben den Vorteil, daß sie in einigen organ. Lösungsm. l. sind u. daraus umkrystallisiert werden können. Es wurden zwei Reihen von Komplexverbb. erhalten:



Die intensive Farbe dieser Verb. ist eine Bestätigung ihres komplexen Zustandes; die Verb. vom Typus II. sind stärker gefärbt als die vom Typus I. — Da von den Phenolen nur Brenzcatechin, Pyrogallol u. Oxyhydrochinon, von den Naphtholen nur 1,2- u. 2,3-Dioxynaphthalin Komplexe bilden, nimmt Vf. an, daß die benachbarten Hydroxyle Koordinationsvalenz besitzen; sind die Hydroxyle nicht benachbart, tritt keine B. von Komplexen ein. — Die Verb. vom Typus I. werden leicht erhalten, wenn man die Lsgg. beider Komponenten im stöchiometr. Verhältnis eindunsten läßt. Schwieriger war die Darst. der Verb. vom Typus II. In wss. Lsg. erfolgte bei stöchiometr. Verhältnis der beiden Komponenten stets B. der Verb. vom Typus I., offenbar stellt sich zwischen beiden Verb. ein Gleichgewicht ein.



In wss. Lsg. bewirkt der Überschuß an Wassermoll. gegen die Ph-Moll. Verschiebung des Gleichgewichtes nach links. In alkoh. Lsg. sind dagegen die Ph-Moll. im Überschuß, so daß das Gleichgewicht nach rechts verschoben wird u. so die gewünschten disubstituierten Komplexverb. erhalten wurden. — Die Salze des Pyrogallols sind im allgemeinen beständiger als die des Brenzcatechins. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 439—43. Florenz, Univ.) ZANDER.

Gerhart Jander und Herrmann Schulz, *Über amphotere Oxyhydrate, deren alkalische Lösungen und feste Salze (Isopolysäuren und isopolysaure Salze)*. II. Die Tantalensäure und einige ihrer Alkalitantalate. (I. vgl. JANDER u. SIMON, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 68; C. 1924. I. 21.) Bei der Unters. der beiden Lsgg. amphoterer Oxyhydrate gehen Vf. von der Unters. der Tantalensäure u. ihren Alkalisalzen aus. Als Ausgangsmaterial diente Tantalpentoxyd. Bei 0 u. 100° wurden unter sonst gleichen Bedingungen die beiden Tantalpentoxydhydratnd. S_0 u. S_{100} dargestellt, an denen die Abhängigkeit des Wassergehaltes von der Wasserdampfspannung der Umgebung geprüft wurde. Anhaltspunkte für wohldefinierte Hydrate wurden dabei nicht gefunden. Qualitativ hat der Wiederentwässerungs- u. Wiederbewässerungsverlauf Ähnlichkeit mit Dampfspannungsisothermen der Hydrate von SiO_2 , SnO_2 , Sb_2O_5 . Das bei den beiden Tantalensäurepräparaten auftretende Hysteresisgebiet läßt volumenbeständige Gele mit verfestigten Gelwänden u. voneinander verschiedenen Porendurchmessern erkennen, diese waren bei S_{100} größer als bei S_0 . — Die Alkalisalze wurden durch Schmelzen von Alkali-hydroxyd oder -carbonat mit Ta_2O_5 dargestellt. Nur die sog. Alkalihexatantalate sind in W. l., infolge von Hydrolyse reagiert die Lsg. alkal. Diese Salze wurden durch Auflösen der Schmelzen in W. u. Einengen der klaren Lsg. im Vakuum-exsiccator über P_2O_5 oder durch Kochen hergestellt. Die Krystalle wurden zunächst mehrmals mit verd. u. schließlich immer konzentrierterem A. sorgfältig gewaschen. CO_2 wurde ausgeschlossen. Das Na-Salz wurde aus dem K-Salz durch Zusatz von NaOH zu der kaliumalkal. Lsg. erhalten, u. zwar in 2 verschiedenen Krystallformen, die sich auch durch ihren Krystallwassergehalt unterscheiden. Die Analyse der Salze wurde durch Fällen des Ta aus der wss. Lsg. als Pentoxydhydrat mittels wss. H_2SO_4 ausgeführt, das mittels Membranfilter filtriert, geglüht u. als Ta_2O_5 gewogen wurde. Im Filtrat wurde das Alkali als Sulfat bestimmt. Die Analysen ergaben, daß sich das Alkalioxyd zum Ta_2O_5 in allen Salzen wie 1,4 : 1 verhält, demnach müssen die aus wss.-alkal. Lsg. krystallin. erhaltenen Salze die Formel $\text{Me}_x[\text{Ta}_5\text{O}_{16}] \cdot aq$ haben, u. die ihnen zugrunde liegende Säure könnte gemäß der Formulierung der Heteropolysäuren $\text{H}_7[\text{Ta}(\text{TaO}_4)_4]$ geschrieben werden. Durch Best. des Diffusionskoeffizienten (vgl. S. 531) wurde das Mol. Gew. des K-Salzes wenigstens

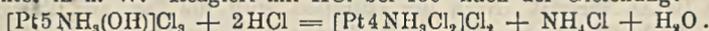
der Größenordnung nach mit dem nach obiger Formel berechneten übereinstimmend gefunden. — Die $[H]$ der wss. Lsg. des K-Salzes der komplexen Tantal säure wurde nach der Indicatorenmethode von SÖRENSEN gemessen, als Testlsgg. dienten Gemische einer Glykokollsg. mit 0,1-n. NaOH, als Indicatoren Alizarin gelb u. Tropäolin O. Für 0,1-äquivalentn. Lsg. wurde $[H] \sim 10^{-12}$, für 0,01-äquivalentn. $\sim 10^{-11}$ gefunden. Messungen der Leitfähigkeit der rein wss. Lsgg. des K- u. des Na-Salzes ergaben, daß den Alkalitantalaten nach der empir. Regel von OSTWALD (Ztschr. f. physik. Ch. 2. 901. [1881]) mindestens eine sechsbas. Tantal säure zugrunde liegt, was mit den bisherigen Feststellungen übereinstimmt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 225—47. Göttingen, Univ.) JOSEPHY.

Ernst Friederich und Lieselotte Sittig, *Herstellung und Eigenschaften von Carbiden*. Analog dem früher (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 143. 293; C. 1925. I. 2366) bei der Herst. der Nitride verwendeten Verf. werden jetzt TiC , ZrC , Vc , NbC , TaC , dargestellt, indem im Porzellan- oder Wolframrohrföfen Kohlenstoff auf das entsprechende Oxyd einwirkt, während das Reaktionsrohr von H_2 durchströmt wird. Die Red. der Oxyde geht bei so hoher Temp. vor sich, daß der C als CO austritt. Mo_2C , MoC , WC u. SiC wurden durch direkte Einw. von C auf das Metall gewonnen. Die physikal. Eigenschaften wurden nach denselben Methoden bestimmt wie bei den Nitriden. — TiC , sandiges graues Pulver mit sehr guter Leitfähigkeit. $F. = 3400-3500^\circ$ absol. Härte = 9 bis 10. Entkohlt nicht beim Schmelzen. Die Rk. zwischen dem Oxyd u. C tritt zwischen $1700-1800^\circ$ ein. Spezif. Widerstand $\sigma_{Zimmertemp.} = 1,8-2,5 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_F = 7 \cdot 10^{-4}$ Ohm. — ZrC , graues metall. Pulver, unl. in HCl, HNO_3 , ll. in konz. H_2SO_4 . D. = 6,90. Härte 8—9, vollständig graphitfreies Pulver ist, wahrscheinlich härter. $F. = 3400$ bis 3500° absol. Entkohlt nicht beim Schmelzen. $\sigma_{Zimmertemp.} \approx 0,7 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_F = 6-7 \cdot 10^{-4}$ Ohm. Reaktionstemp. des Oxyd-C-Gemisches 1900° . — Vc . Sehr hart, ritzt Korund. $F. = 3100^\circ$ absol. Entkohlt nicht beim Schmelzen. $\sigma_{Zimmertemp.} = 1,56 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_F = 3,2 \cdot 10^{-4}$ Ohm. Das Oxyd reagiert mit C schon bei 1100° . — TaC . Braune Färbung, wahrscheinlich durch Spuren von Nitrid. In allen Säuren unl. D. = 13,96. Härte 9—10. $F. = 4000-4100^\circ$ absol. Zersetzt sich in nicht kohlender Atmosphäre vor dem Schmelzen. $\sigma_{Zimmertemp.} = 1,75 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_F = 3-4 \cdot 10^{-4}$ Ohm. Reaktionstemp. des Oxyd-C-Gemisches $1200-1250^\circ$. — NbC . Grau mit violetter Schimmer. In allen Säuren unl. D. = 7,56. Härte = 9—10. $F. = 4000$ bis 4100° absol. Zersetzt sich in nicht kohlender Atmosphäre vor dem Schmelzen. $\sigma_{Zimmertemp.} = 1,5 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_F = 2,5 \cdot 10^{-4}$ Ohm. Reaktionstemp. des Oxyd-C-Gemisches $1200-1250^\circ$. — Mo_2C . Härte ≈ 7 . $F. 2500-2600^\circ$ absol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. $\sigma_{Zimmertemp.} = 0,98 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_F = 1,8 \cdot 10^{-4}$ Ohm. — MoC . $F. = 2840^\circ$ absol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. $\sigma_{Zimmertemp.} = 0,49 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_F = 0,7 \cdot 10^{-4}$ Ohm. — WC . $F. = 3150^\circ$ absol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. $\sigma_{Zimmertemp.} = 0,53 \cdot 10^{-4}$, $\sigma_F = 2,6 \cdot 10^{-4}$ Ohm. — SiC leitet den Strom nicht. Es dissoziiert bei 2220° . — Sc_2C_3 schmolz bei etwa 3000° absol. Es leitet den Strom gut. — CaC_2 ist ein Nichtleiter. — Nach den Verss. von BECKER u. EBERT (Ztschr. f. Physik 31. 268; C. 1925. I. 1678) bilden TiC , ZrC , Vc u. TaC Raumgitter von Steinsalztypus. Die gemessenen DD. stimmen mit den röntgenograph. berechneten gut überein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 169—89. Berlin. Osram. Fa. A.) BE.

L. Tschugajew, *Über Pentamminverbindungen des vierwertigen Platins*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 840. 161. 699; C. 1915. II. 781. 1916. I. 408.) Es werden die Eigenschaften der Halogenopentamminoplatin- u. Hydroxopentamminoplatin salze untersucht u. zwei neue Herstellungsweisen der Halogenoderivv. sowie die Verseifung derselben zu den Hydroxoderivv. gegeben. Die Löslichkeiten der verschiedenen Salze dieser Basen stimmen im allgemeinen gut mit den Löslich-

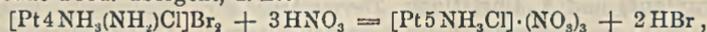
keiten der Ba- u. Pb-Salze überein (swl. Sulfat u. Chromat). Die elektr. Leitfähigkeit des *Chloropentamminoplatinchlorids* fügt sich mit $\mu = 404$ (1 Mol. in 1000 l W. bei 25°) gut in das Wernersche Diagramm ein. Die Dreiwertigkeit des Chloroderiv. wird durch Fällung mit AgNO_3 , des Hydroxoderiv. nach FREUNDLICH (Koagulierung einer kolloiden As_2S_3 -Lsg.) bewiesen.

$[\text{Pt}5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}]\text{Cl}_3$. 15 g Ammoniumchloroplatinat u. 30 g Na_2HPO_4 werden mit 300 ccm 20% NH_3 u. 450 ccm W. über freier Flamme bis zur annähernden Entfärbung der Lsg. erwärmt, die ausfallenden weißen Nadelchen h. abfiltriert u. mit W. gewaschen. Man löst in verd. HCl , filtriert, fällt mit überschüssiger HCl aus, löst in W., fällt mit HCl , löst in W. u. fällt mit NH_3 als $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, welches durch Säuren wieder in *Acipentamminoverbb.* übergeht. (Vf. gibt noch eine Herst. an, in der das Na_2HPO_4 durch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ersetzt ist: 20 g Platinat, 30 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 200 ccm 20% NH_3 , 12–14 Tage am Licht bei Zimmertemp., filtrieren, lösen in Essigsäure u. Fälln. mit HCl .) — Salze: *Chlorid*, $[\text{Pt}5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}]\text{Cl}_3$, Nadelchen, l. in W., wl. in HCl . Die Lsg. gibt mit KJ eine schwarze Fällung von $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{J}_2]$. — *Bromid*, Nadelchen, wl. in W. — *Nitrat*, wl. in k., leichter in h. W. — *Chloroplatinat*, $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}] \cdot \text{PtCl}_3 \cdot \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, gelbrote Blättchen. Zur Herst. der *Hydroxoverbb.* erhitzt man das Chloropentamminoplatinchlorid, oder besser das Amidochlorotetramminoplatinchlorid mit dem 2–3-fachen Überschuß der Theorie an 2–3% NaOH bis zur vollständigen Lsg. filtriert u. übersättigt mit HCl . — Salze: *Chlorid*, $[\text{Pt}5\text{NH}_3(\text{OH})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, rhomb. Tafeln, seltener Nadelchen, wl. in k. W., leichter in h. W. Reagiert mit HCl bei 150° nach der Gleichung:



Nitrat, weiße Schuppen, wl. in k., leichter in h. W. — *Salze der Bromopentamminoplatinbase*: 5 g Kaliumbromoplatinat wird mit 10 g Na_2HPO_4 , 10 ccm 20% NH_3 u. 150 ccm W. wie oben behandelt u. das zuerst ausfallende Phosphat isoliert. — *Bromid*, aus dem Phosphat mit HBr , prismat., gelbliche Krystalle, l. in W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 287–318. 1924.) TAUBE.

L. Tschugajew, *Eine neue Reihe von Acidoamidotetramminoabkömmlingen des vierwertigen Platins.* (Vgl. vorst. Ref.) Die *Amidochlorotetramminoplatinsalze* $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{NH}_2)\text{Cl}]\text{X}_2$ entstehen durch Einw. von ätzenden Alkalien oder NH_3 auf Chloropentamminoplatinsalze. Sie reagieren alkal. u. lassen sich mit Methylorange, nicht mit Phenolphthalein, als einwertige Basen titrieren. Mit Säuren gehen sie in die entsprechenden Pentamminosalze über, wobei stets ein Atom Chlor in das resultierende Prod. übergeht, z. B.:



womit seine Stellung gekennzeichnet ist. — *Chlorid*, wl. in W. — *Bromid*, *Nitrat*, gelbliche, kurze Prismen. — *Amidobromotetramminoplatinbromid*, aus Bromopentamminoplatinbromid mit NH_3 , gelbes Pulver. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 319–25. 1924.) TAUBE.

D. Organische Chemie.

John Norman Collie, *Reaktionen des Triäthylphosphins.* Das Triäthylphosphin wird nach HOFMANN durch Zugabe von PCl_3 zu einer äth. Lsg. von Zinkäthyl hergestellt. Nach Zugabe des NaOH u. Abdest. des Triäthylphosphins, wird weiteres festes NaOH zugegeben, Es scheidet sich ein Öl ab, welches sich beim Kochen unter H_2 -Entw. löst. Mit HCl angesäuert, zur Trockene eingedampft u. mit A. ausgezogen kann *Diäthylphosphinsäure*, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{OH}$, Kp. ca. 320°, in Kältemischung lange Nadeln, l. Ag-Salz, erhalten werden. Triäthylphosphin reagiert mit PCl_3 oder POCl_3 heftig unter P-Ausscheidung, analog mit SiCl_4 , S_2Cl_2 . — SnCl_4 u. ZnCl_2 reagieren schwach u. geben weiße Doppelsalze. Chlor- u. Brombzl.

reagieren nicht, *Jodbzl.* sehr langsam zu $P(C_2H_5)_3, C_6H_5J$ vierseitige Platten. *Trimethylenbromid* langsam zu $P(C_2H_5)_3, (CH_2)_3Br_2$, weiße Krystalle. Mit *Chloral* wird unabhängig von der Menge des Phosphins Metachloral gebildet, mit *Chloralhydrat* in äth. Lsg. ein Öl, l. in W., Chloroplatinat $[P(C_2H_5)_3C_2H_5Cl_2O_2]_2PtCl_4$. Mit *Formaldehyd* reagiert das Phosphin unter B. von quaternärem Phosphoniumhydroxyd, welches mit HCl u. H_2PtCl_6 das Salz $[P(C_2H_5)_3CH_2OCl]_2PtCl_4$ gibt, mit *Acetaldehyd* analog $[P(C_2H_5)_3C_2H_5OCl]_2PtCl_4$. (Journ. Chem. Soc. London 127. 964—65. London, RALPH FORSTER Lab.)

TAUBE.

Clément Genot, *Über einige Versuche zur Identifizierung des Chloralhydrats*. Ausführliche Zusammenstellung der physikal. Eigenschaften u. chem. Rkk. des *Chloralhydrats*. (Journ. Pharm. de Belgique 7. 393—97. Lüttich, Univ.) LINDENE.

Hector Lepouse, *Die Wirkung der Schwefelsäure und ihres Anhydrides auf Dichloräthylen*. Konz. H_2SO_4 (80—100%) wirkt auf *symm. Dichloräthylen* $CClH : CClH$ (I) bei Temp. bis 120° gar nicht ein. Eine höhere Temp. verursacht Verkohlungen. In rauchender H_2SO_4 löst sich I vollständig auf. Aus reinem SO_3 bzw. konz. H_2SO_4 mit 50% SO_3 u. I stellt Vf. die Verb. $SO_3H \cdot CHCl \cdot COH$ dar: In einem Rundkolben wird konz. H_2SO_4 u. I eingetragen u. langsam rauchende H_2SO_4 hinzugefügt. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Kolbens in Eiswasser gegossen, die überschüssige H_2SO_4 mit $BaCO_3$ neutralisiert u. das $BaSO_4$ durch Filtration entfernt. Die in der Lsg. noch enthaltene HCl wird im Vakuum abdest. Der klebrige Inhalt des Kolbens wird in k. W. gel. u. mit einem Überschuß von $BaCO_3$ versetzt. Nach der Filtration wird die Lsg. zur Trockne eingedampft. Es bleibt ein harziges, zerfließliches Salz zurück von gelblich-weißer Farbe. — Einfacher ist die Darst. des Ba-Salzes, wenn I mit SO_3 zur Rk. gebracht wird, das durch Dest. der rauchenden H_2SO_4 erhalten wird. Das SO_3 wird in einen Kolben mit überschüssigem I geleitet, die überdest. Menge Anhydrid durch die Gewichtszunahme des Kolbens festgestellt.

Bei der Rk. wird zunächst SO_3 angelagert. In W. tritt dann Hydrolyse der Verb. ein unter B. von *Monochlorsulfocysturealdehyd* $(SO_3H)CHCl \cdot CHO$. Ba-Salz, $Ba(SO_3 \cdot CHCl \cdot COH)_2$ sehr zerfließlich F. 90° . — K-Salz des $(SO_3H)CHCl \cdot CHO$. Es kristallisiert lamellenförmig u. ist wie das Ba-Salz in W. ll. F. = $123,4^\circ$. Zers. bei 200° . — Die Hydrolyse des $Cl(SO_3H)CH \cdot CHO$ mit W.-Dampf u. die frakt. Dest. der erhaltenen Lsg. führte zu 51,4% ig. *Chloracetaldehyd*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 133—42. Bruxelles, Univ.)

GRZENKOWSKI.

P. Bruylants und A. Christiaan, *Thermochemie der Butennitrile*. Bisher war es nicht möglich, die beiden bekannten isomeren Nitrile der Crotonsäuren auf chem. Wege den zugehörigen Crotonsäuren zuzuordnen. Aus dem molekularen Brechungsvermögen u. den Kpp. der Verb. hätte man schließen können, daß das Crotonsäurenitril mit den höheren Werten der Crotonsäure u. das andere der *i*-Crotonsäure entspräche. Ersteres würde dann nach der Brühlschen Regel das beständigere sein. Da es indessen Ausnahmen von dieser Regel gibt, untersuchte der Vf. die Verbrennungswärmen der beiden Nitrile, um sie mit den entsprechenden Werten der Crotonsäuren zu vergleichen. Die verwandte Verb. *Allylcyanid* Verbrennungswärme (V.-W. 574,9 Cal.) u. das *Nitril der cyelo Propancarbonsäure* (V.-W. 581,5) wurden in die Verss. eingeschlossen. Es haben die Nitrile der Crotonsäure Kp. 108° bzw. $120,9^\circ$ u. V.-W. 571,9 bzw. 573,8 Cal. Aus den Werten ist ersichtlich, daß das Nitril der Crotonsäure mit der größeren Verbrennungswärme das weniger beständige ist. Es würde also der *i*-Crotonsäure entsprechen. Der Unterschied der Verbrennungswärmen u. der Beständigkeit ist nun bei den Crotonsäuren größer als bei den zugehörigen Nitrilen. Vergleicht man die verschiedenen Nitrile miteinander, so bemerkt man eine große Differenz der Beständigkeit einerseits zwischen

der Trimethylen- u. Propylenkette u. andererseits zwischen der Trimethylen- u. Allylenkette. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 144—50. Louvain, Univ.) GRZENK.

Edith Hilda Ingold (Usherwood), *Der Zusammenhang additiver Reaktionen mit tautomerer Umwandlung*. Teil IV. *Der Einfluß polarer Bedingungen auf die Umkehrbarkeit*. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1319; C. 1924. II. 834.) Die Frage nach dem Verlauf u. der Umkehrbarkeit Michaelscher Additionsrkk. sollte geprüft werden. Es wurde untersucht die Einw. der Na-Verbb. von Cyanessigester, Malonester u. Methylmalonester auf $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (I). Die Experimente zeigten, daß die rückläufige Rk., die einer anormalen Addition entspricht, eintreten kann, u. daß mit der Schwierigkeit einer gegen die polaren Bedingungen gerichteten Addition auch die schwere Spaltbarkeit derartiger Verbb. verknüpft ist. Während im II. Teil (Journ. Chem. Soc. London 125. 435; C. 1924. I. 2338) gefunden war, daß räumliche Bedingungen in erster Linie das Gleichgewicht einer Rk. beeinflussen, führen die Ergebnisse der vorliegenden Unters. zu dem Schluß, daß die primäre Wrkg. polarer Bedingungen sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit erstreckt. Die Anwendung dieser beiden Prinzipien dürfte geeignet sein, zur Erforschung des Problems der „sterischen Hinderung“ beizutragen. Es konnte gezeigt werden, daß Rkk. vom Typus A) $> \text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{R} + \text{HX} = > \text{CX}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{R}$ (X = $\text{CH}[\text{CO}_2\cdot\text{R}]_2$ oder ein ähnlicher Rest) leicht eintreten u. reversibel sind, während solche vom Typus B) $> \text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{R} + \text{HX} = > \text{CH}\cdot\text{CX}\cdot\text{CO}_2\text{R}$ nur schwer oder gar nicht eintreten u. schwer im umgekehrten Sinne zu leiten sind.

Experimentelles. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (II) aus I u. Na-Cyanessigester war vollkommen frei von der nach B möglichen α -Methylglutarsäure, *as. Dimethylcarboxybernsteinsäure* (III) aus II durch KOH, Prismen aus Ä.-Chlf., F. 166—167° (Zers.), ll. in W., mäßig l. in Ä., wl. in Chlf. Liefert bei langsamem Erhitzen auf 170° *as. Dimethylbernsteinsäure* u. CO_2 . Der Triäthylester von III, Kp.₂₂ 158—165°, liefert mit Na-Äthylat bei 78° nur *as. Dimethylbernsteinsäure*, bei 100° daneben α -Methylglutarsäure. Diese entstand jedoch nicht bei analoger Behandlung von II. — α, α' -Dimethyl- α -carboxyglutarsäureäthylester (aus I u. Na-Methylmalonester) setzte sich im Bombenrohr bei 100° in 18 Stdn. mit Na-Cyanessigester bei Ggw. von Na-Äthylat zu 38% in α -Methyl- α -cyanoglutarsäureäthylester (IV) um. Aus der leichter flüchtigen Fraktion des Rk.-Produktes wurde durch Na-Äthylat Methylmalonester erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 127. 469—75. South Kensington Imp. Coll. of Sci. and Techn.)

HERTER.

P. A. Levene und H. S. Simms, *Die Stereochemie der 2,5-Anhydrotetraoxyadipinsäuren*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 59. 135; C. 1924. I. 2509.) Früher wurde gezeigt, daß das physikal.-u. chem. Verh. der 2,5-Anhydrozucker u. ihrer Monocarbonsäuren durch die Starrheit des Mol. erklärt werden kann, die durch den Sauerstoffring bedingt wird. Vff. setzen diese Studien an den Zuckerdicarbonsäuren fort u. zwar mit einem völlig analogen Ergebnis. Sowohl die opt. Unters. wie die Titration ergab, daß die 2,5-Anhydrotetraoxyadipinsäuren nicht zur Lactonbildung befähigt sind. Weitere Aufschlüsse über die räumliche Lagerung der Substituenten lieferte die Best. der Dissoziationskonstanten u. der Vergleich der nach der

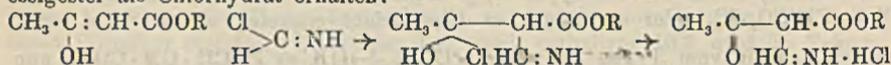
$$\text{Bjerrumschen Formel } r = \frac{3,1}{-\log \frac{K_2}{4K_1}} \text{ (für } 18^\circ) \text{ oder } = \frac{3,0}{pK_2 - pK_1} = 0,6$$

(für 25°) berechneten r -Werte. Während die r -Werte bei den Tetraoxyadipinsäuren von der gleichen Größenordnung sind, lassen sich die 2,5-Anhydrotetraoxyadipinsäuren danach in 2 Gruppen einteilen. In der einen Gruppe mit kleinen r -Werten stehen die COOH-Gruppen in bezug auf die Ringebene in cis-Stellung, in der anderen mit großen r -Werten in trans-Stellung.

Säure	$p K_1$	$p K_2$	r
Zuckersäure	3,24	4,12	11 Å.
Mannozuckersäure	(3,1)	4,1	(8)
Schleimsäure	3,19	3,99	16
allo-Schleimsäure	3,30	4,16	11
cis-2,5-Anhydrozuckersäure	1,98	4,94	1,3 Å.
„ 2,5-Anhydroschleimsäure	2,02	4,53	1,6
trans-2,5-Anhydromannozuckersäure	2,81	3,80	7,9 Å.
„ 2,5-Anhydroidozuckersäure	3,03	4,00	8,3

Diese Ergebnisse stehen im besten Einklang mit den Folgerungen, die man aus den Atommodellen ziehen kann. (Vgl. dazu die Abb. im Original). (Journ. Biol. Chem. 63. 351—63. ROCKEFELLER-Inst. for Med. Research.) OHLE.

Heinrich Wieland und Eugen Dorrer, *Die Gattermannsche Aldehydsynthese bei Enolen*. Bei der Einw. von Blausäure u. HCl-Gas auf Acetessigester tritt nur die Enolform in Rk. Cyanhydrinsynthese kommt nachweisbar nicht zustande. Als Rk.-Prod. wird der dem Aldimin bei Phenolen entsprechende α -Formiminoacetessigester als Chlorhydrat erhalten:



Bei Acetylaceton analoger Verlauf. Die Iminogruppe wird durch Säuren leicht in Oxymethylen u. NH_3 zerlegt u. wie bei Phenolen Ersatz eines H-Atoms durch die Aldehyd- (bezw. tautomere Oxymethylen-)Gruppe erreicht. Verss. die Verbh. zu diazotieren, mißblagen, weshalb Vff. die Imin- der Aminomethylenstruktur vorziehen. *Formiminoacetessigsäureäthylester*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Zu einer Mischung von Acetessigester u. Bzl. wird wasserfreie Blausäure zugefügt u. mit trockenem HCl-Gas gesättigt. *Hydrochlorid*, F. 106° (Zers.). *Freie Base*, halbstarres Öl, F. 48—49°, Kp.₁₀ 155. *Cu-Salz*, F. 197°. *Formiminoacetylaceton*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Derbe Prismen, F. 144°, ll. H_2O , wl. im Ä., PAe. *Cu-Salz*, F. 216°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 818 bis 820. Freiburg i. B., Univ.) URBSCHAT.

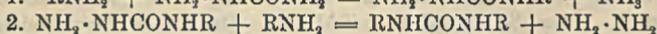
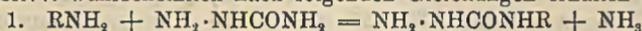
J. M. Nelson und Benjamin Freeman, *Die Hydrolyse des Rohrzuckers durch Invertase in Gegenwart von α -Methylglucosid*. I. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 62. 139; C. 1925. I. 851.) Vff. zeigen an Hand von Tabellen u. Kurven, daß α -Methylglucosid nicht nur die Hydrolyse von Rohrzucker durch Hefeinvertase (bei $p_{\text{H}} = 4,7-4,9$) verzögert, sondern auch die hemmende Wrkg. des gebildeten Invertzuckers abschwächt. Ferner wird gezeigt, daß die Verzögerung der Rohrzuckerhydrolyse durch Invertzucker in statu nascendi in anderer Form verläuft, als durch Invertzucker, dessen Mutarotation abgeklungen ist. (Journ. Biol. Chem. 63. 365—75. New York, Columbia-Univ.) OHLE.

Grandadam, *Reinigung der Cyanide des Kaliums und Natriums*. Über ihren Schmelzpunkt. Kalium- u. Natriumcyanid wurden durch Umkrystallisieren der ca. 95%ig. Handelssorten aus fl. NH_3 in völlig reiner Form gewonnen u. ihre FF. mittels eines Au-Ag-Paares u. eines sehr empfindlichen Galvanometers in einem Ag-Tigel in N-Atm. bestimmt. KCN, F. $634,5 \pm 1^\circ$. NaCN, F. $563,7 \pm 0,3^\circ$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1598—99.) LINDENBAUM.

Guido Pellizzari, *Untersuchungen über das Guanidin*. Zusammenfassung der bisher vom Vf. herausgegebenen Arbeiten über Guanidin u. seine Derivv. (Memorie della R. Accad. Naz. dei Lincei [5] 14. 707—74. 1924. Sep.) ZANDER.

K. Macurewicz, *Über die Einwirkung von aromatischen Aminen auf das Chlorhydrat des Semicarbazids*. Durch Einw. von primären arom. Aminen auf das

Chlorhydrat des Semicarbazids konnten die entsprechenden symm. substituierten Harnstoffderivv. wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen erhalten werden:



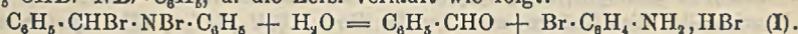
In dieser Weise wurden aus Anilin u. Semicarbazidchlorhydrat der *symm. Diphenylharnstoff*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2$; aus o- u. p-Toluidin der entsprechende *symm. o- u. p-Toluylharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, erhalten. Analog erhielt Vf. aus (1,2)-3-Aminoxylo den *symm. Dicylylharnstoff*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, u. schließlich aus Benzylamin den *symm. Dibenzylharnstoff*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Von anderen Aminoverbb. wurden benutzt: p-Aminoacetophenon u. p-Bromanilin, deren Reaktionsprodd. nicht näher untersucht werden konnten. (Roczniki Chemii 4. 295—97. 1924.)

TENNENBAUM.

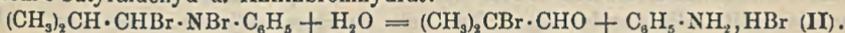
R. F. Hunter, *Über Diäthylphenylharnstoff und die Kondensation von Phenylsenföhl mit Diäthylamin*, Vf. beabsichtigte die Darst. eines 1-Diäthylaminobenzothiazols u. benötigte dazu *Diäthylphenylharnstoff*. Aber die Kondensation von Phenylsenföhl mit Diäthylamin lieferte ihm wie früheren Forschern nur unkrystallisierbare ölige Prodd. (Chem. News 130. 338—39. Highbury New Park, Chem. Lab.)

LINDENBAUM.

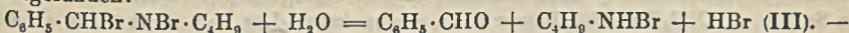
A. Berg, *Über die Bromadditionsprodukte der Schiffschen Basen*. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2774 [1890]) beschreibt das Bromadditionsprod. des Benzylidenanilins als in W. unl. Vf. hat jedoch festgestellt, daß es von W. sehr leicht unter B. von Benzaldehyd u. p-Bromanilimbromhydrat zers. wird. Mit völlig wasserfreien Medien bildet es gelbe Lsgg., die sich wie Lsgg. von freiem Br verhalten, indem sie Metalle in Bromide überführen. In feuchten Medien tritt obige Zers. ein, u. Metalle werden nicht mehr angegriffen. Das spricht für die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, u. die Zers. verläuft wie folgt:



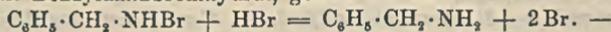
Vf. hat daraufhin die Dibromide einiger anderer Schiffschen Basen in der gleichen Richtung untersucht. — i-Butylidenanilin. Man löst die Base in wasserfreiem Ä. u. gibt langsam 1 Mol. Br in Bzl. oder CS_2 zu. Der gelbe Nd. von $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ wird in einem trockenen Luftstrom zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Mkr. Blättchen aus A. + Ä. Die Zers. mit W. liefert hauptsächlich Brom-i-butylaldehyd u. Anilimbromhydrat:



Außerdem wird sehr wenig p-Bromanilin erhalten (vgl. I). — Benzyliden-i-butylamin. Man erhält zunächst ein orangefarbenes Öl, das nur teilweise krystallisiert. Das reine Dibromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NBr} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, bildet aus Chlf. + Ä. ein gelbes krystallin. Pulver, F. 83—84° (Zers.), von etwas stechendem Geruch, swl. in A., Bzl., zl. in A., sil. in Chlf. Das Br ist äußerst beweglich. In W. löst es sich erst mit gelber Farbe, die bald verschwindet, u. gleichzeitig tritt der stechende Geruch der Bromamine u. der des Benzaldehyds auf. Es hat folgende Zers. stattgefunden:



i-Butyliden-i-butylamin. Das Dibromid, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NBr} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, ist eine dicke orangefarbene Fl., swl. in Ä., auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. Mit W. zerfällt es in Brom-i-butylaldehyd u. i-Butylaminbromhydrat (vgl. II). — Benzylidenbenzylamin. Das Dibromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bildet rote rhomboedr. Krystalle aus A. + Ä., F. 141—142°, swl. in Ä. Mit k. W. zerfällt es in Benzaldehyd u. Benzylbromamin (vgl. III). Mit h. W. tritt Br auf, u. die Fl. enthält Benzylaminbromhydrat, gemäß der Rk.:

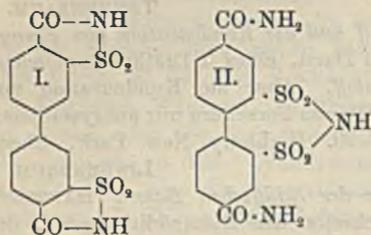


Es lassen sich drei Fälle unterscheiden: 1. Das eine Br wandert in den Kern desamins, wenn dieses aromat. ist; der ursprüngliche Aldehyd wird regeneriert (I).

2. Es entsteht der bromierte Aldehyd u. das ursprüngliche Amin (II). 3. Falls beides unmöglich, bildet sich das Bromamin u. der ursprüngliche Aldehyd (III). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 637—41.) LINDENBAUM.

H. Rosset, *Über die Phosphornitrichloride*. Der Inhalt deckt sich mit dem der früheren Mitteilung des Verfassers (vgl. S. 19). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 518—22.) LINDENBAUM.

Leonard Harding, *Über künstliche „Saccharin“-Verbindungen. Synthese des Diphenyl-4,4'-dicarboxy-3,3'-sulfimids*. Während HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 839; C. 1924. I. 2516) durch Einführung von zwei Saccharingruppen in das Bzl. zu bitter schmeckenden Substanzen gelangte, hat Vf. in jeden der beiden



Kerne des Diphenyls eine Saccharingruppe eingeführt. Die erhaltene Verb. (I) erwies sich als geschmacklos. — Aus p-Jodtoluol wird nach ULLMANN u. MEYER (LIEBIGS Ann. 332. 44 [1904]) 4,4'-Ditolyl dargestellt u. dieses mit $\text{Cl-SO}_3\text{H}$ bei 0—5° sulfiert. Das Prod. wird mit überschüssigem h. NH_4OH , darauf mit NaOH behandelt. Der unl. Rückstand ist wahrscheinlich 4,4'-Ditolyl-3,3'-sulfon, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$, aus P.Ae., F. 219°.

Aus dem alkal. Filtrat fällt Säure 4,4'-Ditolyl-3,3'-disulfimid, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$, das nach fraktionierter Umfällung bei ca. 300° schm. Es wird in alkal. Lsg. mit KMnO_4 bei 40° oxydiert; mit Säure fällt ein gelatinöses Prod., das mit Soda in das kristallisierte *Diphenyl-4,4'-dicarboxy-3,3'-sulfimidnatrium*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$, übergeführt wird. Die freie Säure, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ (I) ist sehr schwer rein zu erhalten. — Von der Benzidin-2,2'-disulfosäure aus wurde Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ (II) synthetisiert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 138—40. Cambridge, Univ.) LINDENBAUM.

W. Lewcock, *Über die Darstellung von Azoanilinsulfosäuren*. Die p-Azoanilindisulfosäure, welche zur Gewinnung von Trisazofarbstoffen dienen sollte, ist durch elektrolyt. Red. der p-Nitranilinsulfosäure (vgl. LÖB, Ztschr. f. Elektrochem. 5. 459 [1898]) nicht zu erhalten, da die Red. weiter zu gehen scheint. Auch für die Red. anderer Nitranilinsulfosäuren erwies sich das elektrolyt. Verf. als nicht brauchbar, nur die 2-Nitranilin-4-sulfosäure lieferte sehr wenig o,o-Diaminoazobenzol-m,m'-disulfosäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$, braun, wl. in W., färbt Wolle orangefarbig. — In einigen Fällen führte Oxydation der Nitranilinsulfosäure mit ClONa u. nachfolgende vorsichtige Red. zum Ziel. — Na-Salz der p,p'-Dinitroazobenzol-m,m'-disulfosäure, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Na}_2$. Eine Lsg. von 4-Nitranilin-3-sulfosäure in verd. NaOH wird mit 5%ig. ClONa -Lsg. versetzt, dann ausgesalzen. Hellrote Nadeln aus verd. A., die sich beim Erhitzen explosionsartig zers. Red. mit H_2S liefert die entsprechende Hydrazoverb., die als K-Salz, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{K}_2$, isoliert wurde. — p,p'-Diaminoazobenzol-m,m'-disulfosäure (p-Azoanilindisulfosäure), $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$. Durch Red. obigen Na-Salzes mit NH_4SH oder besser in k. ammoniakal. Lsg. mit nicht mehr als der berechneten Menge FeSO_4 . Über das Na-Salz (orange-gelbe Blätter) gereinigt, hellgelbes Pulver, von dem sich 1 g in 1 l W. löst. Lsg. in konz. H_2SO_4 orangefarbig, in verd. rot. — o,o'-Dinitroazobenzol-p,p'-disulfosäure, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$. Ebenso aus 2-Nitranilin-4-sulfosäure, doch müssen die Lsgg. vor dem Mischen sorgfältig neutralisiert werden. Reinigung über das Ag-Salz. Ident. mit der von ZINCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2853 [1901]) auf anderem Wege dargestellten Verb. Bei der Red. entstehen nur Spuren o-Azoanilindisulfosäure, hauptsächlich scheinbar die Dinitrohydrazoverb. — 3-Nitranilin-4-sulfosäure. Gute Darst. aus 2,4-Dinitrochlorbenzol in A. mit der berechneten Menge wss. K_2SO_3 -Lsg. bei 60° u. Red. der Dinitroverb. mit H_2S in ammoniakal. Lsg. bei 40°. — Na-Salz der m,m'-Dinitroazobenzol-

p,p'-disulfosäure, $C_{12}H_6O_{10}N_4S_2Na_2$. Orangefarbene Nadeln aus verd. A. — *m,m'*-Diaminoazobenzol-*p,p'*-disulfosäure. Mit $Fe(OH)_2$. Orangefarbiger Nd., nicht rein erhalten, färbt Wolle citronengelb u. gibt eine ebenso gefärbte H_2SO_4 -Lsg. — 4-Nitranilin-2-sulfosäure (aus 4-Nitrochlorbenzol-2-sulfosäure u. NH_4OH im Autoklaven bei 160 bis 170°) u. 3-Nitranilin-6-sulfosäure werden von $ClONa$ zers. — Die beschriebene *p*-Azoanilindisulfosäure, selbst ein beständiger gelber Wollfarbstoff, wurde tetraazotiert, mit verschiedenen Komponenten gekuppelt u. der Zuwachs an Azogruppen mit $TiCl_3$ ermittelt. In keinem Falle wurde ein reiner Trisazofarbstoff erhalten. — *Phenolfarbstoff*, $C_{15}H_{14}O_8N_4S_2$, reiner Disazofarbstoff, bronzefarbig, Lsg. in W. orange-farbig, in $NaOH$ rot, in HCl violett, in H_2SO_4 blau. *Diäthyläther*, $C_{22}H_{22}O_8N_4S_2$, dunkelbraun, seifen- u. alkaliecht, H_2SO_4 -Lsg. blauviolett. — *β -Naphtholfarbstoff*, $C_{22}H_{16}O_8N_4S_2$, reiner Disazofarbstoff, dem vorigen ähnlich, H_2SO_4 -Lsg. grün. — *R-Salzfärbstoff*, enthält neben Dis- auch Trisazofarbstoff, blauer, Lsgg. in $NaOH$ u. H_2SO_4 blau. — *Farbstoff mit Brönnerscher Säure*, $C_{32}H_{20}O_{19}N_8S_4Na_4$, wesentlich Trisazofarbstoff, blau. — *p*-Azoanilin selbst kuppelt mit Phenol leicht zum *p,p'*-Dioxytrisazobenzol, $C_{21}H_{18}O_8N_8$, braun, wl. in A., Bzl., l. in Pyridin, Lsg. in H_2SO_4 blau, in Alkali rot, mit H_2O_2 violetter Nd. *Diäthyläther*, $C_{28}H_{26}O_8N_8$, ähnlich. — *p,p'*-Diaminoazobenzol-*m*-sulfosäure, $C_{12}H_{12}O_8N_4S$. Durch Sulfieren von *p*-Azoanilin in Monohydrat mit Oleum (Wasserbad). Schmutziggrünes Pulver. Gibt bei weiterer Sulfierung obige Disulfosäure. Liefert glatt Trisazofarbstoffe, woraus die ster. Behinderung des einen NH_2 durch SO_3H in der Disulfosäure folgt. — *Phenolfarbstoff*, $C_8H_{10}O_5N_6S$, grünlich, wl. in W., ll. in Pyridin, Lsg. in Alkali rot. — *β -Naphtholfarbstoff*, $C_{33}H_{21}O_5N_6SNa$, grünlich, H_2SO_4 -Lsg. blaugrün. — *R-Salzfärbstoff*, violett, l. — *Phenetolfarbstoff*, $C_{23}H_{25}O_5N_6SNa$, Nadeln aus Pyridin + W., wl. — Deaminierung u. Red. verlaufen bei der *p*-Azoanilindisulfosäure anormal, es entsteht keine Metanilsäure. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 152—55. Beckton, Tar and Ammonia Products Works.)

LINDENBAUM.

Frederick Alfred Mason, *Nitrierung des Carbonats und Äthylcarbonats des m-Oxybenzaldehyds*. Die Nitrierung sowohl des *o*-Carboxy- wie des *o*-Carbäthoxym-oxybenzaldehyds liefert leicht 6-Nitroderiv. als Hauptprod., während die ältere Methode der direkten Nitrierung u. Trennung durch fraktionierte Krystallisation außerordentlich mühsam ist.

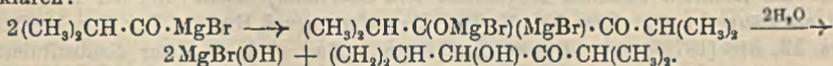
Versuche. *m*-Oxybenzaldehyd in alk. Lsg. liefert mit Phosgen *m*-Oxybenzaldehydcarbonat, aus Eg. F. 132—134° mit Nitriergemisch entsteht 4-Nitro-3-carboxyloxybenzaldehyd, aus Eg. F. 194—198° (zers.), unl. in A., Aceton, Bzl., ll. in h. Eg. oder Nitrobenzol in letzterem unter Zers. Verseifung mit Alkali liefert 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd, aus 10% A., F. 167°, wl. in W. oder Ä., ll. in Eg., sl. in A., unl. in Chlf., Bzl. u. Toluol. *m*-Oxybenzaldehyd mit Chlorkohlensäureäthylester behandelt liefert *m*-Carboäthoxyloxybenzaldehyd, Kp.₂₀ 165—167°, Kp.₇₆₀ 289 bis 292°, D. 1,42. Nitriergemisch gibt 4-Nitro-3-carboäthoxyloxybenzaldehyd, aus Bzl.-PAe., F. 63—65°. Die Verseifung liefert wie oben 6-Nitro-3-oxybenzaldehyd. Ferner werden einige einfache, neue Deriv. des 6-Nitro-3-oxybenzaldehyds beschrieben. *Methyläther*, F. 83° (Methylieren mit Dimethylsulfat). *Monoacetylderiv.*, F. 74°, mit Acetylchlorid u. Pyridin u. ein *Triacetylderiv.*, F. 120° mit Essigsäureanhydrid. — *Benzoylderiv.*, F. 104—105°. — *Phenylhydrazon*, F. 185—195°. — *Oxim*, F. 179—180°, ll. in A. — *Semicarbazon*, F. 245—260°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1195—99. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)

TAUBE.

D. Tischtschenko, *Untersuchungen über die Organomagnesiumverbindungen. Über die Reaktion zwischen Magnesium und Säurehalogeniden*. Bei der Einw. von Na auf Säurechloride entstehen Verbb., die anfangs (vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 318 [1879]) für α -Diketone gehalten, später aber als Ester disubstituierter Acetylglykole, $R \cdot CO \cdot O \cdot CR : CR \cdot O \cdot CO \cdot R$, erkannt wurden. Zur Erklärung der

Rk. nimmt Vf. an, daß sich — wie aus Säureestern u. Na (vgl. BOUVEAULT u. LOCQUIN, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 629 [1906]) — zunächst Acetylen-glykolate bilden: $2R \cdot CO \cdot Cl + 4Na = 2NaCl + R \cdot C(ONa) : C(ONa) \cdot R$. Diese setzen sich sofort mit überschüssigem Säurechlorid zu obigen Estern um. — Die Beobachtung STAUDINGERS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2217 [1908]), daß Säurechloride nicht mit Mg reagieren, kann Vf. bestätigen. Anders verhalten sich jedoch Säurebromide. Sie reagieren um so leichter u. vollständiger mit Mg, je höher ihr Mol.-Gew. ist. Die Rk.-Prodd. konnten nicht in reiner Form erhalten werden; nach längerem Erhitzen im Vakuum auf 140° , da der Ä. hartnäckig festgehalten wird, hinterbleiben leichte gelbe Pulver von der ungefähren Zus. $R \cdot CO \cdot MgBr$, die sich zum Unterschied von anderen Organomagnesiumverbb. in Ä. wieder zu viscosen Fl. auflösen. Die wenigen weiter unten beschriebenen Umsetzungen lassen zwar nicht daran zweifeln, daß es sich um die gesuchten Verbb. handelt, aber die Hoffnung, daß sie allgemeine synthet. Verwendung finden könnten, hat sich nicht erfüllt.

$CH_3 \cdot CO \cdot MgBr$. Kocht man berechnete Mengen CH_3COBr u. Mg in dem 6fachen Vol. Ä., so ist die Rk. erst nach ca. 48 Stdn. beendet. Es hat sich eine braune viscosa M. abgeschieden. Man zerlegt mit W., rektifiziert die äth. Schicht u. gewinnt *Essigsäureäthylester* (ca. 35%), *Diacetyl* (25–30%) u. Harze. — Anders verläuft die Rk., wenn man nur mit 1 Vol. Ä. verd. u. einige Tropfen Hg zufügt; sie ist schon nach 8–10 Stdn. beendet. Man filtriert durch Asbest, zerlegt mit W., trocknet die äth. Schicht mit $CaCl_2$ u. dest. Man erhält wenig *Acetaldehyd*, dann *Essigsäureäthylester* (ca. 80%), Spuren *Diacetyl* u. etwas *Crotonaldehyd* (Kp. 102 bis 106°). Zweifellos hat sich der aus $CH_3 \cdot CO \cdot MgBr$ zunächst hervorgehende *Acetaldehyd* teils zu *Essigester*, teils zu *Aldol* kondensiert u. letzteres sich bei der Dest. zu *Crotonaldehyd* anhydriert. — $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot MgBr$. *i*-Valerylbromid reagiert viel leichter mit Mg, man muß es zutropfen lassen u. zeitweise kühlen. Hier entsteht eine homogene gelbliche Lsg. Die relativen Mengen der erhaltenen Prodd. hängen davon ab, wie man bei der Darst. u. Zerlegung verfährt. Ein Vers., bei dem die Lsg. in überschüssige verd. HCl eingerührt wurde, ergab aus der äth. Schicht folgende Substanzen: 1. Bis zu 27% *i*-Valeraldehyd, Kp. $90-95^\circ$. 2. 40% α -*i*-Propyl- β -*i*-butylacrolein, $C_{10}H_{18}O$, Kp. $187-191^\circ$, $Kp_{.18}$ $85-87^\circ$, D_{20}^{20} 0,848, von nicht unangenehm, zum Husten reizendem Geruch. Entstanden durch Kondensation des *i*-Valeraldehyds. Wird von $KMnO_4$ zu *i*-Valeriansäure u. *i*-Butyrylameisensäure (Phenylhydrazon, F. 128°) oxydiert. 3. 15% *i*-Valeroïn-*i*-valerat, $Kp_{.18}$ $140-142^\circ$ (vgl. unten). 4. 7% *Di*-*i*-butylacetylenglykoldi-*i*-valerat, $Kp_{.18}$ bis 172° (vgl. unten). — $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot MgBr$. Ebenso mit *i*-Butyrylbromid. Nachdem aus der äth. Lsg. mittels $NaHSO_3$ etwas *i*-Butyraldehyd extrahiert wurde, wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. 4% vom Kp. $144-149^\circ$. Nicht untersucht. 2. 30% vom Kp. $149-154^\circ$, D_{18}^{18} 0,910. Ist wesentlich *i*-Butyroïn, $C_8H_{18}O_2$, wahrscheinlich verunreinigt durch wenig *Di*-*i*-butyryl. Dies folgt aus der leichten B. eines *Osazons*, $C_{20}H_{36}N_4$, Blättchen aus Bzl., F. $139,5-140^\circ$, im Gegensatz zu dem Verh. von α -Diketonen mit verzweigter Kette (vgl. BOUVEAULT u. LOCQUIN, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 653 [1906], ferner weiter unten die Erfahrungen in der *i*-Valerylreihe). 3. 15% vom Kp. $154-210^\circ$. Nicht untersucht. 4. 30% vom Kp. $210-218^\circ$, bei nochmaliger Dest. $Kp_{.13}$ $91-94^\circ$, D_{18}^{18} 0,911, VZ. 257. Ist *i*-Butyroïn-*i*-butyrat, $C_{12}H_{22}O_4$. 5. 5% vom $Kp_{.15}$ $130-140^\circ$, VZ. 384. Ist *Di*-*i*-propylacetylenglykoldi-*i*-butyrat, $C_{10}H_{18}O_4$. Die B. des *i*-Butyroïns ist wie folgt zu erklären:

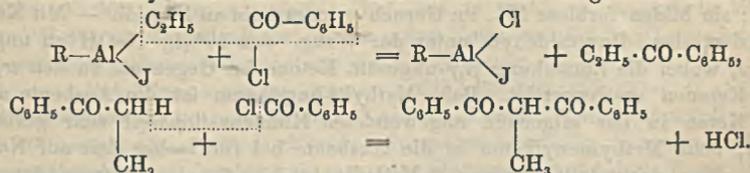


Der *i*-Butyroïnester bildet sich durch Umsetzung des Zwischenprod. mit einem

weiteren Mol. *i*-Butyrylbromid. — Benzoylbromid reagiert teilweise mit Mg, es konnten jedoch nur Benzoesäure u. Harze erhalten werden.

Es ist sehr auffallend, daß die Acylmagnesiumbromide zu den meisten Umsetzungsrrk. anderer Organomagnesiumverbb. nicht befähigt sind. Nur einige wenige konnten ausgeführt werden. — Setzt man zu einer mit allen Vorsichtsmaßregeln hergestellten Lsg. von *i*-Valeryl-MgBr unmittelbar 1 Mol. *i*-Valerylbromid, so setzt eine neue Rk. ein, die nach 4—6-std. Stehen beendet ist. Man zerlegt mit W. u. verfährt wie gewohnt. Der abdest. Ä. enthält Äthylbromid. Ferner wurden erhalten: 1. 22% *i*-Valeriansäureäthylester, $C_7H_{14}O_2$, Kp. 134—135°, D.²⁰ 0,868, VZ. 441. 2. 42% *Di-i*-valeryl, $C_{10}H_{18}O_2$, grünlichgelbe Fl., Kp. 174—175°, Kp.₁₄ 77,5 bis 78°, D.²⁰ 0,931. Gibt kein Osazon, sondern nur ein Phenylhydrazon, $C_{16}H_{24}ON_2$, Nadeln aus Bzl., F. 78°. 3. 12% *i*-Valeroïn-*i*-valerat, $C_{15}H_{28}O_3$, Kp.₁₀ 133—135°, D.²⁰ 0,913. Wird versetzt zu *i*-Valeriansäure u. *i*-Valeroïn, $C_{10}H_{20}O_2$, hellgelbe Fl., Kp.₁₀ 93—97°, D.²⁰ 0,889; gibt leicht ein Osazon, Blättchen aus Bzl., F. 163°. 4. 8% *Di-i*-butylacetylenglykoldi-*i*-valerat, $C_{20}H_{38}O_4$, Kp.₁₈ 170—173°. Gibt dieselben Verseifungsprodd. Die Verbb. 3 u. 4 sind ident. mit den oben bei der Zerlegung des *i*-Valeryl-MgBr durch W. erhaltenen Verbb. *i*-Valeriansäureäthylester u. C_2H_5Br stammen aus der Umsetzung eines Teiles des *i*-Valerylbromids gemäß der Rk. von BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 662), die durch $MgBr_2$ katalysiert wird: $R \cdot CO \cdot Br + (C_2H_5)_2O = R \cdot CO \cdot OC_2H_5 + C_2H_5Br$. — Die Acylmagnesiumbromide reagieren lebhaft mit $COCl_2$, es konnten jedoch nur teerige Prodd. gewonnen werden. Ferner setzen sie sich mit ca. 1 Mol. Br um u. liefern nach der Zerlegung mit W. den Äthylester der betreffenden Säure, die freie Säure, C_2H_5Br , das betreffende α -Diketon u. teerige Prodd. Oxalylbromid wirkt unter Abspaltung von CO wie Br. — Die Acylmagnesiumbromide verhalten sich noch in einer anderen Richtung abweichend. Ihre äth. Lsgg. setzen bei Zimmertemp. eine gewisse Menge von $MgBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ ab. (Das $MgBr_2$ rührt von der B. der verschiedenen Ester her.) Die abdekantierte u. mit Ä. verd. Lsg. liefert nun auf Zusatz von 1 Mol. Aceton einen reichlichen Nd. von $MgBr_2 \cdot 3C_2H_5O$. Die verbleibende äth. Lsg. gibt zwar mit W. dieselben Prodd. wie die ursprüngliche Lsg., ist aber im Gegensatz zu dieser mit Bzl. u. selbst PAe. mischbar. Vf. nimmt an, daß unter der Wrkg. des Acetons folgende Rk. eintritt: $2R \cdot CO \cdot MgBr + (R \cdot CO)_2Mg$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 623—37. Leningrad, Univ.) LINDENBAUM.

P. Leone, Über Organometallverbindungen des Aluminiums. IV. Einwirkung von Säurechloriden. (III. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [6] 1. 229; C. 1925. I. 2436.) Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Äthyl-Al-Jodid wurde neben kleinen Mengen Propiophenon ein β -Diketon, α, α -Dibenzoyläthan, F. 84°, erhalten. Während der Rk. wird Äthan entwickelt, wahrscheinlich durch Zers. der Al-Verb. durch HCl, die aus Benzoylchlorid durch die Kondensationsrk. freigemacht wird.



Die Oxydation des Diketons mit Chromsäuregemisch ergab Benzoesäure; die Rk. mit Hydrazin ergab 3,5-Diphenyl-4-methylpyrazol, F. 223°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 443—45. Rom, Univ.) ZANDER.

Samuel Coffey, Mercurierung aromatischer Verbindungen. Teil I. Toluol. Untersucht wird die Stellung des Hg-Atoms in den Mercurierungsprodd. des Toluols. Es ergibt sich ein Resultat an Acetoxymercuritoluolen *o*:*m*:*p* — 43:13:44. —

1 Teil reines Toluol wird mit $\frac{1}{6}$ Teilen Mercuriacetat 5—6 Stdn. erhitzt u. aufgearbeitet. Die erhaltenen Brommercuritoluole werden in Chlf. mit Br umgesetzt u. die Bromtoluole fraktioniert. Fraktion Kp.₇₀₀ 230—245° enthält die Monobromtoluole, welche nach folgender Methode getrennt werden: Es werden die drei möglichen *Monobromtoluole* hergestellt u. mit HNO₃ zu den Benzoesäuren oxydiert. Das Säuregemisch wird dreimal mit 200 ccm h. W. ausgezogen, der Rückstand ist reine *p-Brombenzoesäure*, F. 256°. Die Lsg. wird mit Baryt neutralisiert, die Ba-Salze fraktioniert kristallisiert u. das Ba-Salz der *m-Brombenzoesäure* isoliert. Nach erneutem Lösen in $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. Fällen mit Baryt wird das Ba-Salz der *o-Brombenzoesäure* erhalten. Mit dem Säuregemisch aus den Mercuriverbb. gibt die Methode obenstehendes Resultat. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1029—32. London, RALPH FORSTER Lab.) TAUBE.

Arthur Frederick Hunt und Eustace Ebenezer Turner, *Einige aromatische Chlorvinylarsine*. Acetylen wird durch eine gekühlte Lsg. von AlCl₃ in Phenyl-dichlorarsin geleitet, das Reaktionsprod. wird mit Eis u. konz. HCl behandelt, getrocknet, dest. u. Fraktionen 1. Kp.₁₅ 125—220° u. 2. Kp.₁₅ 220—270° aufzufangen. Fraktion 2. konnte nicht in ihre Bestandteile getrennt werden. Fraktion 1. redest. gibt a) reines *Phenyl-β-chlorvinylchlorarsin*, C₆H₅CHClAs, Kp.₁₀ 140—145° u. b) ein Öl, Kp.₁₀ 150—170°, welches, mit AgNO₃ geschüttelt, ein Additionsprod. AsC₆H₅·(CH:CHCl)₂·AgNO₃, Nadeln F. 142°, liefert. Mit HCl zers., entsteht daraus *Phenyl-β,β'-dichlordivinylarsin*, AsC₆H₅(CH:CHCl)₂, Kp.₁₀ 155—160°. Die Substanz wird auch aus β,β'-Dichlordivinylchlorarsin (GREEN u. PRICE, Journ. Chem. Soc. London 119. 448; C. 1921. III. 292) mit Phenyl-MgBr hergestellt. Bei der Einw. von AlCl₃ auf Phenyl-dichlorarsin entsteht ein Additionsprod. AsC₆H₅Cl₂·AlCl₃. — 37 g Phenylacetylen u. 105 g Arsenchlorid 4 Stdn. auf 110° erwärmt, mit konz. HCl geschüttelt, dest. geben Fraktion 1. *α-Chlorstyryldichlorarsin*, C₆H₅ClAs, Kp.₁₂ 108 bis 110°, — 2. *α,α'-Dichlordistyrylchlorarsin*, C₁₀H₁₃Cl₃As, Kp.₁₂ 170—175°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 996—99. London, Univ.) TAUBE.

Konrad Bournot, *Fortschritte auf dem Gebiete der Terpenchemie in den Jahren 1918—1923*. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 105—10. 128—35. Miltzitz.) PFLÜCKE.

H. Thoms, *Untersuchungen in der Gruppe der Riechstoffe*. Vf. untersucht die Veränderungen im Riechstoffcharakter, die sich durch die Einw. verschiedener Agenzien ergeben, u. sucht, Prodd. zu gewinnen, die als Therapeutica, Farbstoffe oder Desinfektionsmittel eine Verwendung versprechen.

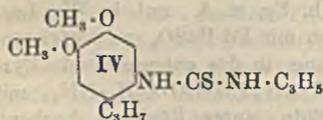
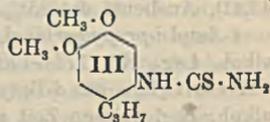
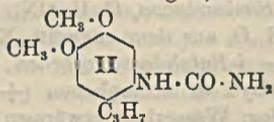
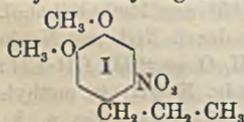
I. Mit H. Kahre: *Die Kondensationsfähigkeit des i-Butyraldehyds*. Um ein Bild von der Kondensationsfähigkeit dieses Aldehyds zu gewinnen, wurde zunächst sein Verh. bei der Kondensation mit Alkoholen zu Acetalen untersucht. Gute Ausbeuten wurden bei der Acetalisierung unter dem Einfluß von wenig gasförmiger trockener HCl erzielt; es wurden so das *Di-i-butyl-*, *Di-i-amy-* u. *Dibenzylacetal* neu dargestellt; sie bilden farblose Fll., im Geruch erinnern sie an Fuselöl. — Mit Ketonen kondensiert der i-Butyraldehyd unter der Wrkg. von 10%ig. NaOH zu ungesätt. Ketonen, wobei die Entstehung β,γ-ungesätt. Ketone im Gegensatz zu den α,β-ungesätt. Ketonen erschwert ist. Beim Methyl-i-butylketon ist die Ausbeute an ungesätt. Keton in der allgemein angewendeten Kondensationszeit sehr gering geworden, beim Methylnonylketon ist die Ausbeute bei fünffacher Zeit auf Null gesunken. Neu dargestellt wurden: *2-Methylhepten-3-on-5*, ein Isomeres des natürlichen Methylheptenons, u. drei Isomere des Thujaketons: *2-Methylocten-3-on-6*, *2-Methylocten-3-on-5* u. *2,6-Dimethylhepten-3-on-5*. Alle vier haben ähnlichen fruchtätherartigen, angenehmen Geruch. Durch Red. wurden aus ihnen zum Teil die entsprechenden gesätt. Ketone, zum Teil die entsprechenden sekundären Alkohole erhalten. — Mit *Acetophenon* ergab der i-Butyraldehyd das gut kristallisierende *i-Butylidenacetophenon*; mit *Dimethylamin* wurde ein roter Farbstoff erhalten, der

gegen W. u. Alkali äußerst empfindlich ist. Mit Urethan wurde *i*-Butylidendiurethan erhalten.

Versuchsteil. *i*-Butyraldehyddiäthylacetal, $C_8H_{12}O_2$, mit 1%ig. alkoh. HCl (1 Stde. Rückfluß), Kp. 134—136°, Ausbeute 20—25%. — *i*-Butyraldehyddi-*i*-butylacetal, $C_{12}H_{20}O_2$, durch Stehenlassen einer Mischung von 30 g *i*-Butylalkohol (+ 0,3 g gasförmiger HCl) u. 14,4 g *i*-Butyraldehyd (2 Tage), Kp.₂₈ 94—95°, Ausbeute 25%. — *i*-Butyraldehyddi-*i*-amylacetal, $C_{14}H_{26}O_2$, Darst. wie voriges, Kp.₂₈ 125—127°, Ausbeute ca. 25%. — *i*-Butyraldehyddibenzylacetal, $C_{18}H_{22}O_2$, Kp.₁₃ 190—193°, Ausbeute ca. 30%. — 2-Methylhepten-3-on-5, $C_8H_{14}O$, aus *i*-Butyraldehyd u. Methyläthylketon (+ 10%ig. NaOH, 3 Arbeitstage lang schütteln, während der Nacht u. nachher noch 2 Tage lang stehen lassen), Kp.₁₅ 53—56°, Kp.₂₃ 62—65°, Kp.₇₇ 167°, Ausbeute ca. 35%, Lsg. in konz. H_2SO_4 ist tiefgelbrot; mit Alkali u. J tritt kein Jodoformgeruch auf; HBr u. Br werden addiert, ohne daß sich jedoch die Additionsprodd. fassen ließen. — Semicarbazon, $C_8H_{11}ON_3$, F. 174—175° aus Methylalkohol. — 2-Methylheptanon-5, $C_8H_{16}O$, aus dem ungesätt. Keton durch katalyt. Hydrierung (Ni-Bimsstein) bei 130—140°, Kp.₇₀₀ 160—163°, D.²⁰ 0,8304, $n_D = 1,42087$, $M_D = 39,13$ (berechnet 39,16). — Semicarbazon, $C_8H_{11}ON_3$, F. 131—132° aus Methylalkohol, war ident. mit dem aus *i*-Butylessigsäurechlorid u. Äthyl-MgJ (+ Semicarbazid) erhaltenen Semicarbazon. — 2-Methylocten-3-on-6, $C_9H_{16}O$, aus Diäthylketon u. *i*-Butyraldehyd (+10%ig. NaOH) in alkoh. Lsg. (10 Tage stehen lassen), Kp.₁₀ 73—77°, D.¹⁰ 0,8628, $n_D = 1,44533$, $M_D = 43,27$ (berechnet 43,31); beim Aufbewahren tritt Gelbfärbung u. Änderung des Kp. ein. — Semicarbazon, $C_{10}H_{13}ON_3$, F. 147—148° aus Methylalkohol. — 2-Methyloctanon-6 (*i*-Hexyläthylketon), $C_9H_{18}O$, aus dem ungesätt. Keton durch katalyt. Hydrierung (Ni), Kp. 180—185°, D.²⁰ 0,8353, $n_D = 1,43479$, $M_D = 44,40$ (berechnet 43,77). — Semicarbazon, $C_{10}H_{13}ON_3$, F. 129°. — *i*-Hexyläthylcarbinol, $C_9H_{20}O$, aus dem ungesätt. Keton durch Red. mit Na in alkoh. Lsg. (Rückfluß), Kp.₁₈ 74—79°, D.¹² 0,8402, $n_D = 1,43850$, $M_D = 45,10$ (berechnet 45,29), ist gegen NH_3 (4 Stdn. bei 110°) indifferent. — 2-Methylocten-3-on-5, $C_9H_{16}O$, mit Methylpropylketon (10 Tage mit 10%ig. NaOH schütteln), Kp.₂₄ 68—78°, D.¹² 0,9011, $n_D = 1,47477$, $M_D = 43,78$ (berechnet 43,31), Ausbeute ca. 30%. — Semicarbazon, $C_{10}H_{13}ON_3$, F. 187—188° aus Methylalkohol. — *i*-Amyl-*n*-propylcarbinol, $C_9H_{20}O$, aus dem ungesätt. Keton durch Red. mit Na in alkoh. Lsg., Kp.₁₁ 79—84°. — 2,6-Dimethylhepten-3-on-5, $C_9H_{16}O$, mit Methyl-*i*-propylketon (10 Tage mit 10%ig. NaOH schütteln), Kp.₁₀ 68—74°, D.¹² 0,8788, $n_D = 1,48138$, $M_D = 45,42$ (berechnet 43,41), Ausbeute ca. 35%. — Semicarbazon, $C_{10}H_{13}ON_3$, F. 165° aus Methylalkohol. — *i*-Amyl-*i*-propylcarbinol, $C_9H_{20}O$, aus dem ungesätt. Keton durch Red. mit Na in alkoh. Lsg., Kp. 173—178°. — *i*-Butylidenacetophenon, $C_{13}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus *i*-Butyraldehyd u. Acetophenon (+ 10%ig. NaOH) in methylalkoh. Lsg. (einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmen), F. 137,5° aus Eg. u. A., Ausbeute 80—90%, ll. in Ä., Chlf. u. Bzl., wl. in h. Eg. u. A., unl. in W., Lsg. in konz. H_2SO_4 ist dunkelgelbrot; Verss., das Keton mit Pd-BaSO₄ zu hydrieren, waren erfolglos; ebensowenig gelang die Überführung in das entsprechende Pyrazolin. — *i*-Butyliden-*p*-aminoacetophenon, $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, mit *p*-Aminoacetophenon in methylalkoh. Lsg. (4—5 Stdn. unter Rückfluß kochen), dickes rotbraunes Öl. — Hydrochlorid, rein gelber kristallin. Körper, wird durch die geringsten Spuren Feuchtigkeit rotbraun (Übergang in die freie Base), l. in A., Ä. u. Eg. mit rotbrauner Farbe, unl. in Chlf., Bzl., CCl₄; gegen 105° erfolgt Dissoziation in die freie Base. — *p*-(*i*-Butylidenaceto)-*p'*-(dimethylamino)-azobenzol, $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aus dem Hydrochlorid durch Diazotierung u. Kuppelung mit *N*-Dimethylanilin; beim Einleiten von gasförmiger HCl in die äth. Lsg. der freien Base schlägt die Farbe von Gelbbraun in Rot um, ohne daß ein festes Hydrochlorid ausfällt. Beim Abdampfen des Ä. hinterbleibt

eine dunkle, rote Schmiere, die sich bei etwas Überhitzung leicht zers. — *i*-Butylidencarbamidssäureäthylester (*i*-Butylidendiurethan), $C_{10}H_{20}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot (NH \cdot COO \cdot C_2H_5)_2$, aus Urethan u. *i*-Butyraldehyd in wss. salzsaurer Lsg., F. 157° aus verd. A., Ausbeute fast quantitativ.

II. Mit **Martha Kemp**: *Über neue Derivate des Eugenols*. Bei Einw. von salpetriger Säure auf *Dihydromethyleugenol* entsteht keine Nitroverb., sondern die Nitroverb. I. Von dem durch Red. der Nitroverb. erhaltenen Aminoprod. wurden die Deriv. II, III u. IV dargestellt, die keinen Süßstoffcharakter zeigen, sondern ohne jeden Nachgeschmack indifferent schmecken. — Die Rk. des Aminodihydromethyleugenols mit primären aromat. Aminen verläuft beim Benz-, Ziml- u. *p*-Dimethylaminozimtaldehyd bei Innehaltung der gleichen Versuchsbedingungen wie bei den anderen Kondensationen abweichend, u. zwar ohne Wasseraustritt; hier wurden Carbinole von der allgemeinen Formel $R \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ erhalten. Die Haftfestigkeit des Hydroxyls im Mol. ist also so groß, daß kein W. abgespalten wird. Die Benzaldehydverb. ist ziemlich beständig, die beiden anderen zerfallen bei längerem Stehen in ihre Komponenten. Alle Kondensationen wurden in alkoh. Lsg. ausgeführt; die Ausbeuten waren in allen Fällen nahezu quantitativ. Die übrigen Azomethinverb. sind beständig. Die beiden Methoxyle u. die Propylgruppe als auxochrome Substituenten der Aminokomponente verursachen stärkere Farbvertiefung als die *o*-OH- u. *p*-N(CH₃)₂-Gruppe. Noch deutlicher tritt der farbvertiefende Einfluß bei Anwesenheit der chromophoren $>C:C<$ Gruppe u. der N(CH₃)₂-Gruppe hervor. — Die Kondensation des salzsauren Amins mit den Aldehyden führte mit Ausnahme des Piperonals auf direktem Wege zum Ziele; alle Verb. sind beständig. Die salzsauren Prodd. reagierten unter Wasseraustritt; Ausnahme bildeten Benz- u. Zimtaldehyd. Im ersteren Falle wurde unter veränderten Versuchsbedingungen die farblose Hydratverb. erhalten, während die Anhydroverb. gelb gefärbt war; im letzteren Falle wurde neben dem intensiv rot gefärbten Anhydroprod. gleichzeitig noch die hellgelb gefärbte Hydratverb. erhalten. — Mit *p*-(Dimethylamino)-benzaldehyd wurde statt der erwarteten intensiv gefärbten Verb. (auxochrome *p*-Dimethylaminogruppe) ein farbloses Prod. erhalten, das 2 Moll. HCl addiert hatte; durch das zweite Mol. HCl [vermutlich an der *p*-N(CH₃)₂-Gruppe] ist die auxochrome Wrkg. dieser Gruppe derartig abgeschwächt, daß sie zum Antiauxochrom wird. — Das salzsaure Prod. des *p*-Dimethylaminocinnamylidenamino-dihydromethyleugenols besitzt Färbevermögen, l. in W. mit intensiv roter Farbe,



Seide, Wolle u. Baumwolle werden licht- u. waschecht gefärbt, die Farblsg. wird erst nach längerem Kochen entfärbt (Spaltung in die Komponenten), während diese Spaltung bei den übrigen intensiv gefärbten salzsauren Prodd. schon bei der Berührung mit W. eintritt.

Versuchsteil. *Nitrodihydromethyleugenol*, $C_{11}H_{15}O_4N$ (I), aus Dihydromethyleugenol u. NaNO₂ in Eg.-Lsg. (einige Zeit stehen lassen), glänzende hellgelbe Blättchen aus A., F. 80°, zeigt keine Nitrosorkk. — (*2*-Propyl-4,5-dimethoxyphenyl)-harnstoff, $C_{12}H_{18}O_2N_2$ (II), aus *Aminodihydromethyleugenol* (V) u. K-Cyanat, seidenglänzende, schwach rosa gefärbte Nadeln aus A. oder Chlf., F. 200—201°. — (*2*-Propyl-4,5-dimethoxyphenyl)-thioharnstoff, $C_{12}H_{18}N_2O_2S$ (III), aus V mit NH₄-Rhodanid, F. 193° aus A. — *N*-Allyl-*N'*-(*2*-propyl-4,5-dimethoxyphenyl)-thioharnstoff,

$C_{18}H_{22}O_2N_2S$ (IV), aus V u. Allylsenföhl, rhomb. Blättchen mit schwacher Rosafärbung u. starkem Lichtbrechungsvermögen aus A., F. 154°, fast unl. in W., Ausbeute fast quantitativ. Die unter verschiedenen Bedingungen versuchte Entschwefelung zum Harnstoff gelang nicht. — (*α-Oxybenzylamino*)-*dihydromethyleugenol*, $C_{18}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus V u. Benzaldehyd in wss.-alkoh. Lsg., hellgelbgrünliche nadelförmige Krystalle aus h. A. unter Wasserzusatz, F. 79—80°, beständig, Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb, unl. in k. W., ll. in Ä. — *Hydrochlorid*, aus V u. Benzaldehyd in Ggw. von etwas HCl, nadel- oder strahlenförmige Krystalle aus 25%ig. h. HCl, F. 187—189°, wird durch W. augenblicklich in seine Bestandteile zers. — (*Benzylidenamino*)-*dihydromethyleugenol*, $C_{18}H_{21}O_2N$, aus vorigem u. $ZnCl_2$ in äth. Lsg. (längere Zeit Wasserbad erhitzen), F. 85° aus Chlf., Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb, etwas dunkler als die Hydratverb. — *Hydrochlorid*, aus V u. Benzaldehyd unter anderen Versuchsbedingungen als beim Hydrochlorid der Hydratverb., hellgelbe nadelförmige Krystalle. — (*p-Dimethylaminobenzylidenamino*)-*dihydromethyleugenol*, $C_{20}H_{26}O_2N_2$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus V u. *p*-(Dimethylamino)-benzaldehyd in alkoh. Lsg. (längere Zeit unter Zusatz von W. auf ca. 60° erwärmen), hellgelbe glänzende blättchenförmige Krystalle aus A., F. 80—81°, ll. in Ä., fast unl. in W. — *Hydrochlorid*, aus V u. dem Aldehyd bei Ggw. von HCl, farblos, F. 206°. — (*Piperonylidenamino*)-*dihydromethyleugenol*, $C_{19}H_{21}O_4N$ = $CH_2 \cdot \langle \overset{O}{\text{O}} \rangle \cdot C_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus V u. Piperonal in alkoh. Lsg. (unter Zusatz von W. einige Zeit auf 40° erwärmen), hellgelbe blättchenförmige Krystalle aus A. u. Chlf., starkes Lichtbrechungsvermögen, F. 112°. — *Hydrochlorid*, aus der Base u. HCl, citronengelbe Krystalle aus HCl, F. 197—198°, wird durch W. leicht gespalten. — (*o-Oxybenzylidenamino*)-*dihydromethyleugenol*, $C_{18}H_{21}O_3N$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus V u. Salicylaldehyd in alkoh. Lsg., hellgrüne glänzende säulenförmige Krystalle aus A., F. 118—119°, ll. in Ä., wl. in W., in Alkalien seltamerweise unl. — *Hydrochlorid*, grellgelbrot, F. 101°, zerfällt in W.; wss.-alkoh. Lsg. färbt Seide u. Wolle bei längerem Stehen an der Luft grün. — (*p-Methoxybenzylidenamino*)-*dihydromethyleugenolhydrochlorid*, $C_{19}H_{23}O_3NCl$ = $H_3C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus dem Hydrochlorid von V u. einer wss. Emulsion von Anisaldehyd (+ einigen Tropfen HCl), gelbe derbe Nadeln aus 38%ig. HCl, beginnt bei 75° zu erweichen u. schm. erst bei 135° zusammen, ist weniger beständig als die übrigen untersuchten Salze. — Freie Base, aus dem Hydrochlorid, glänzende gelbgrüne Krystallrossetten aus A., F. 68—69°, konnte aus den Komponenten selbst nicht erhalten werden. — (*ω-Oxycinnamylamino*)-*dihydromethyleugenol*, $C_{20}H_{26}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus V u. Zimtaldehyd in wss.-alkoh. Lsg. (auf 40° erwärmen), hellgrüne Blättchen aus Lg., F. 58—59°, ll. in A., Ä., Chlf., zl. in Lg., nach längerem Stehen im Exsiccator erfolgt Zers. — (*Cinnamylidenamino*)-*dihydromethyleugenolhydrochlorid*, aus den Komponenten in Ggw. von HCl, leuchtendrote Nadelchen aus 25%ig. HCl, F. 118°, in W. erfolgt Spaltung in die Komponenten, ll. in A. u. Essigäther, die Lsg. färbt Seide intensiv gelb; mit Na_2CO_3 erfolgt bei Zimmertemp. sehr langsame Umsetzung zur Hydratverb. vom F. 58—59°. — *Hydrochlorid der Hydratverb. vom F. 58—59°*, $C_{20}H_{26}O_3NCl$, aus dem Filtrat der vorigen Rk., F. 198° (Zers. von 195° an), hellgelbe Nadeln aus HCl, unl. in Ä., ll. in A. mit gelber Farbe. — (*p-Dimethylamino-m-oxycinnamylamino*)-*dihydromethyleugenol*, $C_{22}H_{30}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus V u. *p*-(Dimethylamino)-zimtaldehyd in alkoh. Lsg. (unter Zusatz von W. einige Zeit im Wasserbad erwärmen), das entstehende Öl war schwer zur Krystallisation zu bringen (Kältemischung, dann schnell auf Ton abpressen), blättchenförmige dunkelbraunrote Krystalle aus Lg.,

F. 39—40°, ll. in den meisten Lösungsm. — (*p*-Dimethylaminocinnamylidenamino)-dihydromethyleugenolhydrochlorid, $C_{22}H_{26}O_2N_2Cl$, aus den Komponenten in Ggw. von HCl, Nadeln aus HCl, F. 201—202°, besitzt Farbstoffcharakter, ll. in W. mit intensiv roter Farbe; Seide, Wolle u. Baumwolle werden je nach Konz. in verschiedenen roten Farbtönen von Rosa bis Dunkelbraunrot gefärbt.

III. Mit Béla Ambrus: Über neue hochmolekulare asymmetrische tertiäre Alkohole und über die Richtung der Wasserabspaltung aus ihnen. Einige hochmol. a. tertiäre Alkohole wurden dargestellt, um aus ihnen zu ungesätt. KW-stoffen durch Wasserabspaltung zu gelangen u. gleichzeitig festzustellen, nach welcher Richtung die Wasserabspaltung aus ihnen vorzugsweise erfolgt. Ausgehend vom Methylonylketon, wurden mit Hilfe der Grignardrk. folgende tertiäre Alkohole dargestellt: Methyläthylonylcarbinol, Methyl-*n*-propylonylcarbinol, Methyl-*i*-propylonylcarbinol, Methyl-*i*-butylonylcarbinol, Methylphenylonylcarbinol u. Methylbenzylonylcarbinol. Diese Alkohole sind mehr oder weniger dickfl., farblose oder schwach gelb gefärbte Fl. Sie sind opt. inakt., zweifellos liegen in ihnen die rac. Gemische vor. Die Wasserabspaltung wurde nach MASSON (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 484; C. 1901. I. 725) mit Acetanhydrid oder nach THOMS u. MANNICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2544; C. 1903. II. 653) durch Erwärmen mit 60%ig. H_2SO_4 durchgeführt. Die Struktur der entstandenen ungesätt. KW-stoffe wurde durch Oxydation festgestellt, welche Sprengung des Mol. an der Doppelbindung bewirkt. Die Wasserabspaltung war vorzugsweise derart erfolgt, daß die Hydroxylgruppe mit einem H-Atom des jeweilig größten Alkylrestes W. bildet. Bei der Benzylverb. wurde das H-Atom zur Wasserbildung aus der Benzylgruppe entnommen. Erhalten wurden so folgende ungesätt. KW-stoffe: 3-Methyldodecen-3, 4-Methyltridecen-4, 2,3-Dimethyldodecen-3, 2,4-Dimethyltridecen-4, 2-Phenylundecen-2 u. 2-Benzylidenundecan. Die Oxydation der ungesätt. KW-stoffe mit $KMnO_4$ ging in wss. Lsg. wegen der Löslichkeit der KW-stoffe in W. nur sehr langsam vor sich, die beste Oxydationsmethode ergab sich schließlich in der Behandlung der KW-stoffe in sehr verd. alkoh. Lsg. mit 5%ig. neutraler $KMnO_4$ -Lsg.

Versuchsteil. Methyläthylonylcarbinol, $C_{13}H_{28}O$, aus Methylonylketon durch Grignardsche Rk., durch Schütteln mit Na-Bisulfitslg. von anhängendem Keton befreit, Kp.₁₀ 126—129°, Kp.₁₃ 131—133°, farblose, gewürzig riechende Fl. von der D. 0,8423, mit Ä. u. A. in jedem Verhältnis mischbar, unl. in W. — 3-Methyldodecen-3, $C_{13}H_{26}$, aus vorigem durch Wasserabspaltung mit Acetanhydrid (+ etwas $ZnCl_2$, 3 Stdn. Paraffinbad 140—150°), Kp.₁₃ 105—107°, farblose, schwach gewürzig riechende Fl. von der D. 0,7802, mit Ä. in jedem Verhältnis mischbar, weniger l. in A., unl. in W. Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lsg. (stark schütteln!) ergab Pelargonsäure. — Methyl-*n*-propylonylcarbinol, $C_{14}H_{30}O$, Kp.₁₃ 140—142°, farblose, schwach gewürzig riechende Fl. von der D. 0,8406, mit A. u. Ä. in jedem Verhältnis mischbar, unl. in W., Ausbeute 70%. — 4-Methyltridecen-4, $C_{14}H_{28}$, aus vorigem durch Wasserabspaltung mit Acetanhydrid (+ $ZnCl_2$), Kp.₁₀ 115—117°, farblose, schwach gewürzig riechende Fl. von der D. 0,788, mit Ä. in jedem Verhältnis mischbar, weniger l. in A., unl. in W., Ausbeute 55%; Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ -Lsg. ergab Pelargonsäure. — Methyl-*i*-propylonylcarbinol, $C_{14}H_{30}O$, Kp.₁₄ 140 bis 142°, farblose, schwach gewürzig riechende Fl. von der D. 0,845, mit A. u. Ä. in jedem Verhältnis mischbar, unl. in W. — 2,3-Dimethyldodecen-3, $C_{14}H_{28}$, aus vorigem durch Wasserabspaltung mit 60%ig. H_2SO_4 (längere Zeit im Paraffinbad auf 130—140° erhitzen), Kp.₁₃ 116—122°, farblose, schwach gewürzig riechende Fl. von der D. 0,7858, mit Ä. in jedem Verhältnis mischbar, weniger l. in A., unl. in W. Oxydation mit 5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. in alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. (Temp. unter 17° halten, da sonst CO_2 -Entw.) ergab wieder Pelargonsäure. — Methyl-*i*-butylonylcarbinol, $C_{15}H_{32}O$, Kp.₁₃ 145—150°, farblose Fl. von der D. 0,8386, mit

A. u. Ä. in jedem Verhältnis mischbar, unl. in W., Ausbeute nur 20%. — *2,4-Dimethyltridecen-4*, $C_{16}H_{30}$, aus vorigem durch Wasserabspaltung mit 60%ig. H_2SO_4 ; bei der Oxydation wurde wiederum Pelargonsäure erhalten. — *Methylphenylmethylcarbinol*, $C_{17}H_{28}O$, mit Mg-Brombenzol, wurde nicht rein erhalten, da bereits bei der Dest. W. abgespalten wurde. — *2-Phenylundecen-2*, $C_{17}H_{20}$, aus vorigem durch Wasserabspaltung mit 60%ig. H_2SO_4 (Paraffinbad), Kp.₁₁ 166—170°, farblose, schwach nach Kressenblättern riechende Fl. von der D. 0,8801, mit A. in jedem Verhältnis mischbar, wl. in A., unl. in W., Ausbeute 90%. Die Oxydation ergab Pelargonsäure u. Acetophenon. — *Methylbenzylmethylcarbinol*, $C_{18}H_{30}O$, mit Mg-Benzylbromid, Kp.₁₂ 196—200°, Kp.₁₁ 200—203° (geringe Zers.), schwach gelb gefärbte, nach Kressenblättern riechende, dicke Fl. von der D. 0,9217, mit A. u. Ä. in jedem Verhältnis mischbar, unl. in W., Ausbeute 50%. Als Nebenprod. wurde *Dibenzyl*, $C_{14}H_{14}$, F. 52°, isoliert. — *2-Benzylidenundecan*, $C_{18}H_{28}$, aus dem Carbinol durch Wasserabspaltung mit 60%ig. H_2SO_4 bei 140—160°, Kp.₁₂ 177—178° (geringe Zers.), schwach gelb gefärbte, nach Kressenblättern riechende Fl. von der D. 0,8790, mit Ä. in jedem Verhältnis mischbar, wl. in A., unl. in W., Ausbeute 90%. Oxydation mit 5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. in alkoh. Lsg. ergab Methylmethylketon u. Benzoesäure. (Arch. der Pharm. 263. 241—73. Berlin, Univ.) ZANDER.

Frederick Challenger und Thomas Harold Bott, *Einwirkung von Rhodan auf ungesättigte Verbindungen*. Vf. untersuchen die Einw. von Rhodan auf *Styrylmethylketon*, wobei ihrer Ansicht nach zunächst $SCN \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot CH(SCN) \cdot COCH_3$ entsteht, welches unter SCN-Verlust in $CHC_6H_5 : C(SCN) \cdot COCH_3$ übergeht. Ferner wird ohne definitive Resultate die Einw. von Rhodan auf Carvon geprüft. — Äth. Lsg. von Styrylmethylketon u. Rhodan geben, im Dunkeln aufbewahrt, α -Rhodanmethylstyrylketon, $C_{11}H_9ONS$, aus Aceton, F. 119°, mit Br in CS_2 entsteht daraus ein *Dibromid*, $C_{11}H_9ONBr_2S$, Nadeln aus A., F. 138° (Zers.), mit Permanganat Benzoesäure, mit alkal. Br-Lsg. Zimtsäure. Bei der Red. mit Zn-Staub entsteht *Benzylacetone* u. Spuren wahrscheinlich von δ, ϵ -Diphenyl- β, η -octadion. Distyrylketon n. Rhodan in äth. Lsg. geben eine Verb. $C_{10}H_{12}ON_2S_2$, aus Aceton + Lg., F. 151°, Carvon u. Rhodan in äth. Lsg. eine Verb. $C_{11}H_{13}ONS$, aus A., F. 254°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1039—42. Manchester, Univ.) TAUBE.

A. W. Ingersoll, *Eine Methode zur vollständigen gegenseitigen optischen Spaltung von racemischen Säuren und Basen*. Das vom Vf. beschriebene Verf. erfordert nur eine akt. Form u. die d,l-Form einer passenden Säure. — Wenn *d-Camphersulfonsäure* von REYCHLER (d-S) mit *d,l-Phenylaminoessigsäure* (d,l-B) in wss. Lsg. vereinigt wird, scheidet sich zuerst das l-B + d-S-Salz ab, das bis zur völligen Reinheit umkrystallisiert wird. Mit NH_3 erhält man hieraus die reine *l-Phenylaminoessigsäure* (l-B). Die Mutterlauge der ursprünglichen Krystallisation ergeben mit NH_3 ein Gemisch von d-B u. d,l-B. Die reine d-B kann auf zwei Wegen gewonnen werden. a) Das Gemisch wird mit einem Äquivalent *d,l-Camphersulfonsäure* (d,l-S) zur Lsg. gebracht, in der aus den anwesenden Ionen die drei Salze d-B + l-S, d,l-B + d,l-S u. d-B + d-S gebildet werden können. Von diesen ist d-B + l-S enantiomorph mit dem oben erhaltenen l-B + d-S-Salz u. muß sich deshalb zuerst ausscheiden, was auch tatsächlich der Fall ist. Durch Umkrystallisieren u. Hydrolyse des reinen Salzes wird die reine *d-Phenylaminoessigsäure* (d-B) in guter Ausbeute erhalten. — b) Ein Mol.-Äquivalent der oben erhaltenen reinen l-B wird mit zwei Mol.-Äquivalenten der d,l-S zur Lsg. gebracht, aus der beim Einengen fast ein Mol.-Äquivalent l-B + d-S-Salz auskrystallisiert. Die Mutterlauge, die dann ein Mol.-Äquivalent der *l-Camphersulfonsäure* (l-S) u. die Rückstände des l-B + d-S-Salzes enthält, wird mit einem Mol. des Gemisches von d-B u. d,l-B vereinigt, wobei sich wieder die Salze d-B + l-S, d,l-B + d,l-S u. d-B + d-S

bilden. Die weitere Trennung verläuft wie unter a) angegeben. Das d-B + l-S-Salz wird so in etwas größerer Ausbeute als nach a) erhalten. — Weiteres Einengen der Mutterlaugen von a) u. b) ergab zuerst das d,l-B + d,l-S-Salz, dann das l-B + d-S-Salz. Zers. der Salze mit NH_3 ergab die betreffenden akt. Basen u. die NH_4 -Salze der akt. Säuren. — Die Bedingungen für die allgemeine Anwendbarkeit dieses Verf. sind 1., daß Säure u. Base gegenseitig spaltbar sind, 2. daß das gewünschte akt. Salz weniger l. als das d,l-B + d,l-S-Salz ist.

Versuchsteil. Die Spaltung von 1 Mol. (151 g) *d,l*-Phenylaminoessigsäure (d,l-B) wurde mit 1,03 Mol. (240 g) *d*-Camphersulfonsäure (d-S) in 900 ccm sd. W. vorgenommen; durch fraktionierte Umkrystallisation wurden 119 g reines l-B + d-S-Salz gewonnen. Aus der ursprünglichen Mutterlauge wurde mit NH_3 ein Gemisch von d-B u. d,l-B gewonnen, das nach der Best. der opt. Aktivität 62,7% d-B enthielt. — *l*-Camphersulfonsäure *d*-Phenylaminoessigsäure, a) aus 66 g des Gemisches von d-B u. d,l-B u. 106 g *d,l*-Camphersulfonsäure (d,l-S) in 450 ccm W. u. Einengen der Lsg., Ausbeute 51,0 g, $[\alpha]_D^{20} = +44,1^\circ$. — *d*-Phenylaminoessigsäure, aus vorigem mit NH_3 . — b) 50 g der oben erhaltenen l-B wurden mit 158 g *d,l*-Camphersulfonsäure (2 Mol.) in 300 ccm W. vereinigt, woraus beim Abkühlen u. Einengen 109 g (86%) des l-B + d-S-Salzes krystallisierten. Die Mutterlauge wurde wieder auf 300 ccm verd. u. mit 45 g des Gemisches von d-B + d,l-B versetzt; hieraus wurden nach a) 31 g reines d-B + l-S-Salz erhalten. — Aus den Filtraten der Hydrolysen mit NH_3 wurden die NH_4 -Salze der *d*-, *l*- u. *d,l*-Camphersulfonsäuren erhalten. — *l*-Camphersulfonsäure, aus dem entsprechenden NH_4 -Salz durch Kochen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zur Entfernung des NH_3 u. Füllen des Ba mit H_2SO_4 , Nadeln aus Essigester, F. 194° , korr. — Die Spaltung des *d,l*- α -Phenyläthylamins (*d,l*-B') wurde mit *l*-Äpfelsäure (l-S') vorgenommen; d-B' + l-S'-Salz, F. 184° , korr.; d-B', Kp. 185° , $[\alpha]_D = +39,5^\circ$. — *d,l*-Äpfelsäure (37,7 g) wurde mit Hilfe von *d*-Phenyläthylamin (17 g) in 150 ccm W. gespalten, wobei 22,3 g *l*-äpfelsaures *d*-Phenyläthylamin, F. 182 bis 183° , erhalten wurden. — *d*-Äpfelsaures *l*-Phenyläthylamin, aus den Mutterlaugen der vorigen Rk., F. 184° , korr., $[\alpha]_D^{20} = +18,5^\circ$. — *l*-Phenyläthylamin, aus dem entsprechenden Salz, $[\alpha]_D = -23,1^\circ$. — *d,l*-Äpfelsaures *d,l*-Phenyläthylamin, aus den Mutterlaugen des l-B' + d-S'-Salzes, Prismen, F. $161-161,5^\circ$, korr. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1168—73. Nashville [Tenn.], Univ. of Illinois u. VANDERBILT Univ.)

ZANDER.

E. Söderbäck, Über die Einwirkung von freiem Rhodan auf ungesättigte Verbindungen. Zur Unterss. gelangt die Addition von freiem Rhodan an ungesätt. aliph. u. arom. KW-stoffe, sowie brom- u. jodsubstituierte Äthylen-KW-stoffe. — Äthylen u. seine Phenylderiv. Styrol u. Stilben reagieren bei Zimmertemp. im Dunkeln sehr langsam mit Rhodan; durch Temperatursteigerung ließ sich zwar die Additions-geschwindigkeit steigern, gleichzeitig wurde jedoch die Polymerisations-geschwindigkeit des Rhodans derartig erhöht, daß die Hauptmenge des Rhodans als unl. Polyrhodan ausfiel. Die Photoaktivität des Rhodans ermöglichte bei Bestrahlung mit Sonnenlicht, Quarz- oder Nitrolampe die Synthese von Anlagerungsprod. Eine bedeutende Rolle fällt hierbei dem Lösungsm. zu; besonders geeignet ist reines thiophenfreies Bzl.; in wasserfreiem Ä. verläuft die Anlagerung auch ziemlich glatt, jedoch treten durch Nebenrkk. große Mengen HCNS auf; Chlf. erhöht die Polymerisationsgeschwindigkeit des Rhodans. Aus Äthylen entstand so das Äthylendirhodanid, $\text{N}:\text{C}:\text{S}:\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5:\text{S}:\text{C}:\text{N}$, das bei der Oxydation Äthandisulfonsäure liefert. Styrol ergab ein Styroldirhodanid; mit Stilben wurde nur ein Stilbendirhodanid erhalten, obgleich theoret. zwei Modifikationen (meso u. rac.) zu erwarten sind; das erhaltene Rhodanid wird vorläufig als α -Form bezeichnet. — In der Acetylenreihe verhält sich Rhodan wie Jod, da nur 2 Rhodangruppen addiert werden; weitere Addition von Rhodan an die entstandenen Acetylendirhodanide gelang unter keinen

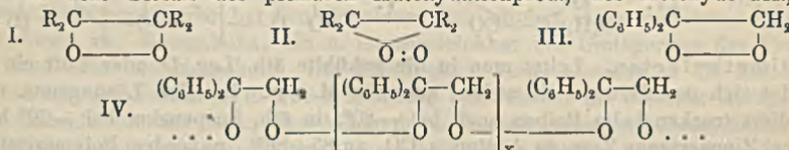
Bedingungen. *Acetylen* reagierte nur bei intensiver Bestrahlung, während *Phenylacetylen* u. *Tolan* schon im Dunkeln schnell Rhodan addieren; die Additionsprodd. sind Äthylene von der allgemeinen Formel $RC(SCN):C(SCN)R$. *Acetylen* ergab das feste *trans-Dirhodanid*, das durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in benzol. Lsg. zum *fl. cis-Dirhodanid* isomerisiert wird (geringe Mengen von Rhodan wirken hierbei katalyt.), wobei sich ein Gleichgewicht mit ca. 80% *cis-Verb.* einstellt. Letztere ist auch aus *Acetylen* u. Rhodan direkt neben der *trans-Verb.* entstanden, jedoch nur in verunreinigtem Zustand erhalten. Vom *Phenylacetylen-dirhodanid* u. *Tolandirhodanid*, die im Dunkeln dargestellt werden, ist nur je ein Isomeres beobachtet worden. Ersteres geht bei Belichtung in ein dickfl. Öl über, welches dieselbe Zus. u. Mol.-Größe wie das feste Isomere besitzt. Die Umlagerung des festen (α -) *Tolandirhodanids* (F. 194—195°) ist nicht durchgeführt worden, da es nur wl. in Bzl. ist. Auf anderem Wege ist jedoch eine isomere (β -) *Verb.* erhalten werden, F. 123—124°, ebenfalls monomol., ll. in Bzl. — Das Verh. des *Phenylacetylen-dirhodanids* u. *Tolandirhodanids* gegenüber Br steht in Analogie zu dem Verh. des *Phenylacetylen-dibromids* u. des *Tolandibromids*; Addition von Br findet nicht statt. Die isomeren *Acetylen-dirhodanide* (ohne Lösungsm.) addieren 2 Atome Br unter B. von verschiedenen, zweifellos stereoisomeren *Dibromiden* (meso- u. rac.-Form). Das aus dem *fl. cis-Acetylen-dirhodanid* erhaltene *Dibromid* (F. 83,5—84°) ist wahrscheinlich die meso-Form. Beide *Dibromide* geben mit Zn in A. ihr Br wieder ab, wobei Nebenrkk. eintreten; das höherschm. *Dibromid* (F. 110—111°) ergibt festes *Acetylen-dirhodanid*, das niedrigerschm. ergibt fl. u. festes *Dirhodanid*. — In Ggw. von Lösungsmm. (Bzl.) verläuft die Rk. zwischen *Acetylen-dirhodanid* u. Br bei Bestrahlung ziemlich schnell; in der Hauptsache erfolgt jedoch Verdrängung einer Rhodangruppe durch Br unter B. von *1-Rhodan-2-bromäthylen*, während die Addition von Br zum *Dibromid* zur Nebenrkk. wird; das *Rhodanbromäthylen* addiert leicht 2 Atome Br unter B. von *Tribromrhodanäthan*, so daß dieses zum Hauptprod. der Rk. zwischen Br u. *Acetylen-dibromid* (bei Anwesenheit von genügend Br) wird. Mit Zn u. A. spaltet dieses Br ab unter B. von *1-Brom-2-rhodanäthylen*, welches wiederum leicht zwei Atome Br addiert. Zu geringem Teil erfolgt wohl auch Verdrängung der zweiten Rhodangruppe; *Acetylen-tetrabromid* war jedoch nicht in isolierbarer Menge vorhanden. — Die Einw. von Rhodan auf *1,2-Dibromäthylen* verlief nach verschiedenen Richtungen. Als eine benzol. Rhodanlsg., mit *Dibromäthylen* in einigem Überschuß gemischt, dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, war die Fl. nach wenigen Min. von Br tiefrot gefärbt, nach einer Stde. war sie wieder vollständig entfärbt. Als Reaktionsprodd. konnten isoliert werden: *1-Rhodan-2-bromäthylen*, festes *Acetylen-dirhodanid*, *Acetylen-tetrabromid*, *Tribromrhodanäthan* u. bei gewissen Mengenverhältnissen der reagierenden Komponenten *1,2-Dibrom-1,2-dirhodanäthan* vom F. 110—111°. Die beiden ersten sind offenbar durch Verdrängen eines bzw. beider Bromatome des *Dibromäthylens* gebildet, die drei letzten sind *Bromadditionsprodd.* der vorigen sowie von *Dibromäthylen*. Die Verdrängung von Rhodan aus *Acetylen-dirhodanid* durch Br ist demnach reversibel; es müssen sich Gleichgewichte einstellen, die besonders in der arom. Reihe bei *Phenylacetylen-dibromid* u. *Tolandibromid*, die kein Br zu addieren vermögen, realisierbar sind. Durch Entfernung des freien Br (durch Metallrhodanide) läßt sich das Gleichgewicht zugunsten der Rhodanide verschieben. Auf diese Weise wurde das schon oben erwähnte β -*Tolandirhodanid* (F. 123—124°) neben α -*Rhodanid* aus β -*Tolandibromid* gewonnen. — Die Fähigkeit des Rhodans u. des Broms, aus *Bromiden* Brom bzw. aus *Rhodaniden* Rhodan zu verdrängen, ist durch das Vorhandensein einer ungesätt. Bindung im Mol. bedingt. Gesättigte Verbb. (*Bromäthyl*, *Äthylen-dibromid*, *Acetylen-tetrabromid*) verhalten sich indifferent gegen Rhodan, ebenso verhalten sich *Äthylen-dirhodanid* u. *Methylen-*

dirhodanid indifferent gegen Br. — Die Rk. zwischen Rhodan u. HBr verläuft auch im Dunkeln u. führt zu einem Gleichgewicht. $2HBr + (SCN)_2 \rightleftharpoons 2HSCN + Br_2$. In vielen Lösungsmm. (Bzl., Chlf., CS_2) wird die Rk. durch Ausfallen von Additionsverb. von Rhodan u. HBr ($[SCN]_2$, $2HBr$ u. $[SCN]_2$, $4HBr$) kompliziert. Letztere spaltet mit organ. Lösungsmm. Br ab; in Ä. erfolgt Zers. unter Abspaltung von Br u. B. einer weißen krystallin. Verb. aus $HSCN$ u. HBr , H_2SCNBr . — Aus den cis- u. trans-1,2-Dijodäthylenen (F. -13° bzw. $+73^\circ$) wird schon bei ziemlich schwachen Lichtimpulsen das J durch Rhodan verdrängt. Durch Schütteln mit Ag- oder Hg-Rhodanid wurden die sich einstellenden Gleichgewichte zugunsten der Rhodanidreihe verschoben. Das feste Dijodäthylen lieferte bei der Einw. von Rhodan im Lichte festes Acetylendirhodanid vom F. $97-98,5^\circ$, das fl. Dijodäthylen lieferte fl. Rhodanid neben festem. Das fl. Acetylendirhodanid ist deshalb als cis-Form, das feste als trans-Form aufzufassen.

Versuche. Äthylendirhodanid, durch Einleiten von Äthylen in eine benzol. thiophenfrei! Lsg. von Rhodan (aus 8 g Br u. 20 g Pb-Rhodanid) unter Bestrahlung mit einer Quarzlampe für 220 Volt, Eiskühlung, alle 5 Min. durchschütteln, Tafeln aus W., F. 90° , wl. in k. Bzl. (2,08 g in 100 ccm bei 17°), l. in Aceton (13 g in 100 ccm bei 16°). Ebenso glatt verläuft die Rk. im Sonnenlicht. Mit Ä. als Lösungsm. war die Ausbeute schlechter (B. von HSCN). — Styrol-dirhodanid, $C_{10}H_8N_2S_2$, aus Styrol u. einer benzol. Lsg. von Rhodan (2 Stdn. Sonnenlicht), flache Prismen aus A., F. $101-102^\circ$, ll. in h. Bzl. u. h. A., wl. in sd. u. k. organ. Lösungsmm., krystallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. Krystallbenzol. — α -Stilben-dirhodanid, $C_{10}H_{12}N_2S_2$, aus Stilben u. Rhodan in benzol. Lsg. (einige Stdn. Sonnenlicht), F. 225 bis 226° (Zers.) nach vorhergehender Gelbfärbung, Farbe der Schmelze rot, wl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmm. auch bei Siedehitze. — Festes Acetylendirhodanid, $C_4H_2S_2N_2$, Darst. wie bei Äthylen (Sonnenlicht oder Quarzlampe), Addition in beiden Fällen außerordentlich glatt (20 Min. bis 2 Stdn.), fast farblose dünne Nadeln oder Schuppen von rhomb. Habitus aus W., farblose schief abgeschnittene Prismen aus Bzl., F. $97-98,5^\circ$, reizt wie das Äthylendirhodanid stark zum Niesen; wl. in k. organ. Lösungsmm. außer Aceton, besser l. in h. Lösungsmm. u. h. W., läßt sich durch vorsichtiges Erhitzen über den F. unverändert sublimieren; Verss. zur Isomerisierung durch Erhitzen hatten keinen Erfolg. — Fl. Acetylendirhodanid, aus der vorigen Rk., nicht analysenrein erhalten, süßlicher Geruch, D. ca. 1,3, gibt mit unverd. Br dasselbe 1,2-Dibrom-1,2-dirhodanäthan, F. $83-84^\circ$, wie die reine fl. Verb. (s. unten). — Beide Isomere sind durch Belichtung in verd. benzol. Rhodanlsg. teilweise ineinander isomerisierbar; das Gleichgewicht stellt sich so ein, daß sich stets ca. 80% feste Verb. u. ca. 20% fl. Verb. bilden. — Hochschm. 1,2-Dibrom-1,2-dirhodanäthan, $C_4H_2N_2S_2Br_2$, aus dem festen (trans-) Acetylendirhodanid u. der mol. Menge Br ohne Lösungsm. (anfänglich Eiskühlung, dann mehrere Tage bei Zimmertemp. digeriert), farblose Prismen aus Bzl., F. $110-111^\circ$, wl. in k. organ. Lösungsmm. außer Aceton. — Niedrigschm. 1,2-Dibrom-1,2-dirhodanäthan, $C_4H_2N_2S_2Br_2$, aus fl. (cis-) Acetylendirhodanid u. Br ohne Lösungsm. (2 Tage Zimmertemp.), Extraktion des Reaktionsgemisches mit h. Bzl., rein aus Ä. u. Bzl., F. $83,5-84^\circ$. — Phenylacetylendirhodanid, $C_{10}H_8N_2S_2$, aus Phenylacetylen u. Rhodan in benzol. oder äth. Lsg. (Eiskühlung) u. Einengen bei $30-40^\circ$, schwach gelbliche Nadeln aus A., F. $67-68^\circ$, ll. in Bzl., wl. in A. u. Ä., gibt mit Br bei Bestrahlung ebenso wie das Acetylendirhodanid freies Rhodan. — Stereoisomeres fl. Phenylacetylendirhodanid, aus vorigem durch Bestrahlung in verd. benzol. Rhodanlsg. teilweise gebildet. — Tolan wurde durch Erhitzen von 106 g Stilbendibromid mit 150 g KOH u. 200 g absol. A. (ca. 15 Stdn. Ölbad $130-140^\circ$) dargestellt, rein aus A., Ausbeute fast quantitativ. — α -Tolandirhodanid, $C_{16}H_{10}N_2S_2$, aus vorigem u. Rhodan, farblose dünne Prismen aus Bzl., F. $194-195^\circ$, wl. in k.

Bzl. — β -Tolandirhodanid, aus β -Tolandibromid, F. 123—124°, leichter l. als die α -Form. (LIEBIGS ANN. 443. 142—61. Upsala [Schweden], Univ.) ZANDER.

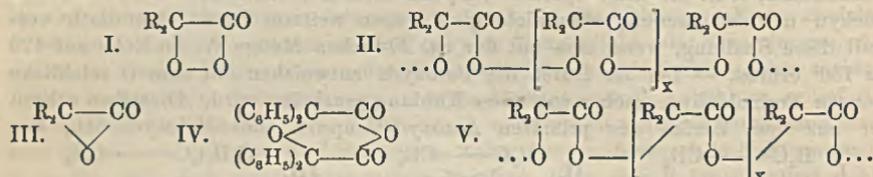
H. Staudinger, *Über Autoxydation organischer Verbindungen. III. Über Autoxydation des asymm. Diphenyläthylens.* (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3535; C. 1913. II. 2123.) Gleichzeitig 7. Mitteilung *über hochpolymere Verbindungen.* (6. vgl. S. 154.) Nach der ENGLER-BACHSchen Theorie lagert sich Sauerstoff bei Autoxydationen molekular an. Die primär gebildeten Moloxyde sind meist nicht isolierbar u. von unbekannter Konst. u. zu unterscheiden von den wohldefinierten Peroxyden. Das Moloxyd eines Äthylenderiv. wäre nach I. zu formulieren, da die a. Formel II., wie auch die folgenden Verss. (vgl. auch nachst. Ref.) zeigen, keine Bedeutung mehr besitzt. Als Vierring müßte I. leicht in zwei Verb. $R_2C:O$ zerfallen, wofür auch Beispiele bekannt sind. Vf. hat B. u. Spaltung des Moloxyds eines einfachen Äthylenderiv. untersucht. — a. Diphenyläthylen wird unter Lichtabschluß von O sehr langsam angegriffen. Als jedoch in 10 g unter starker Belichtung 3 Tage O eingeleitet wurde, fällte PAc. ca. 1 g eines amorphen weißen Pulvers. Ist nach Auskochen mit Ä. rein u. muß als ein polymeres Diphenyläthylenperoxyd, $[C_{14}H_{12}O_2]_x$, aufgefaßt werden. Es ist unl., quillt in Bzl. auf u. verteilt sich darin so gleichmäßig, daß eine Lsg. vortgetauscht wird, die das Tyndallphänomen zeigt u. aus der die Substanz durch Zentrifugieren leicht entfernt werden kann. Durch Zusatz von Ä. erhält man sie als weißes Pulver vom F. 131—132° (Zers.). Verursacht weder Gefrierpunktniedrigung noch Kp.-Erhöhung. Färbt Titan- H_2SO_4 nur schwach gelb, scheidet aus sd. KJ-Lsg. kein J ab, entfärbt nicht Indigo- H_2SO_4 . Beschleunigt jedoch Polymerisationen, z. B. die des Isoprens. Verpufft beim Erhitzen unter Zerfall in Formaldehyd u. Benzophenon, aber nicht glatt wegen weiterer Zers. Quantitativ verläuft diese Spaltung, wenn man mit der ca. 20-fachen Menge W. im Rohr auf 120 bis 130° erhitzt. — Bei der Darst. des Peroxyds entweichen mit dem O reichliche Mengen Formaldehyd, auch wenn unter Kühlung gearbeitet wird. Dieselben rühren her aus dem Zerfall des primären Autoxydationsprod., des Moloxyds III., das



nicht isolierbar ist. Außerdem bildet sich die entsprechende Menge Benzophenon. Dagegen wurde das Diphenyläthylenoxyd von KLAGES u. KESSLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1753 (1906)) nie beobachtet. — Das polymere Peroxyd kann durch die Kettenformel IV. ausgedrückt werden (vgl. 6. u. 3. Mitt.). — Ein Vers., das Peroxyd unter hohem Ö-Druck darzustellen, führte bei 40—50° zu starker Explosion. Als Ursache wird B. größerer Mengen Moloxyd angenommen (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 35. 657; C. 1923. I. 569). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1075—79.) LINDENB.

H. Staudinger, H. Dyckerhoff, H. W. Klever und L. Ruzicka, *Über Autoxydation organischer Verbindungen. IV. Über Autoxydation der Ketene.* (III. vgl. vorst. Ref.) Gleichzeitig 51. Mitteilung *über Ketene* (50. vgl. S. 154) u. 8. Mitteilung *über hochpolymere Verbindungen* (7. vgl. vorst. Ref.). Nur die farbigen Ketoketene, nicht aber die farblosen Aldoketene sind autoxydabel, ebenso steigt die Reaktionsfähigkeit gegen Sauerstoff vom gelben Dimethylketen über das Diäthylketen u. Methylphenylketen zum orangefarbigem Diphenylketen. In der gleichen Reihenfolge füllt die Beständigkeit der Oxydationsprodd. (in Übereinstimmung mit den analog konstituierten Malonsäureanhydriden). Dimethylketen gibt ein in Suspension bei -20° haltbares polymeres Peroxyd (nach II.), das bei Zimmertemp. die

Vierringspaltung erleidet u. dem Diphenyläthylenperoxyd (vorst. Ref.) vergleichbar ist. Ein Monoxyd bildet sich nicht. Das Peroxyd des Diäthylketens ist schon zersetzlicher, noch mehr die der höheren aliph. Ketene. Das Peroxyd des Methylphenylketens ist nur noch bei -80° haltbar, außerdem entsteht *polymeres Monoxyd* (nach V.). Vom Diphenylketen ist ein Peroxyd auch bei -80° nicht zu erhalten, es bildet sich gleich das polymere Monoxyd, bei höherer Temp. *Benzilid* (IV.), d. h. dimeres Monoxyd. Außerdem treten nebenher immer CO_2 u. Keton, die Spaltprodd. des *Moloxys* (I.) auf. Die B. von Monoxyd ist nicht darauf zurückzuführen, daß überschüssiges Keten dem Moloxyd O entzieht, denn die Ausbeuten sind gleich, ob man mit Überschuß von Keten oder von O arbeitet. — Diese Rkk. werden wie folgt gedeutet: Als primäres Autoxydationsprod. ist das Moloxyd I. anzunehmen, das dreierlei Veränderungen erliden kann. Entweder es polymerisiert sich, etwa zu II., oder es erleidet die Vierringspaltung ($\text{CO}_2 + \text{Keton}$), oder es gibt 1 O ab u. geht in das Monoxyd III. über, u. zwar nimmt die Tendenz zu dieser Spaltung wieder in der eingangs angeführten Reihenfolge zu. III. ist als Dreiring unbeständig u. geht entweder in das Dimere (z. B. IV.) oder in die polymeren Ketenoxyde V. über. Diese sind Gemische von verschiedenem Polymerisationsgrad u. konnten im Falle $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ durch geeignete Lösungsm. zerlegt werden; sämtliche Fraktionen liefern bei der Aufspaltung *Benzilsäure* bezw. deren Derivv., u. zwar um so leichter, je niedriger ihr Polymerisationsgrad ist. [Ganz ähnliches wurde bei den Polyoxy-methylenen (3. Mitt.) u. Polydimethylketenen (6. Mitt.) gefunden.] Eine Ausnahme macht das sehr beständige IV., es zers. sich erst bei über 250° u. ist viel schwerer aufspaltbar; wahrscheinlich sind in ihm die Valenzen am vollkommensten abgesättigt (analoge Fälle: dimeres Dimethylketen, Trioxymethylen).



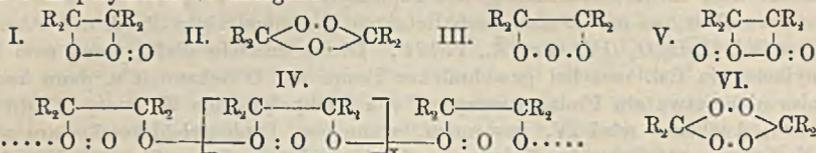
Dimethylketen. Leitet man in die gekühlte äth. Lsg. O oder Luft ein, so scheidet sich das *Peroxyd* als weiße, amorphe M. aus. In allen Lösungsm. unl., explodiert trocken beim Reiben auch bei -80° , in äth. Suspension bei -20° haltbar, bei Zimmertemp. Zers. in Aceton u. CO_2 zu 85–86%, außerdem Polymerisation. Macht J aus KJ frei. — Methylphenylketen. Einleiten von O in die $1/2$ -u. Lsg. in PAe. bei -80° liefert das *Peroxyd* als weißen Nd., dessen Zers. in Acetophenon u. CO_2 schon nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung beginnt. Zers. auch KJ. Leitet man den O bei Zimmertemp. ein, so entstehen CO_2 , Acetophenon u. ca. 55% *Methylphenylketenmonoxyd*, $[\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2]_x$, weißes Pulver, das sich bei $140\text{--}160^\circ$ unter CO_2 -Entw. zers., ll. in Ä. — Diphenylketen. Beim Einleiten von O in die PAe.-Lsg. bei -80° bildet sich sofort CO_2 u. ein Nd. von Monoxyd. Bei 0° wurden 70% Monoxyde als Nd. erhalten, der mittels Ä. u. Aceton in etwa gleiche Teile eines unl. hochmolekularen u. eines l. niedermolekularen Prod. zerlegt wurde. Die PAe.-Mutterlage enthält Benzophenon u. einen weiteren Anteil an schmierigen Ketenoxyden. — Das *hochpolymere Diphenylketenoxyd*, $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2]_x$, ist ein weißes Pulver, unl. in A., CH_3OH , Ä., Aceton, Eg., ll. in h. CCl_4 u. Trichloräthylen, weniger in Bzl. Keine Kp.-Erhöhung in CCl_4 . Zers. sich, rasch erhitzt, bei $200\text{--}210^\circ$, langsam erhitzt, bei 180° zu CO_2 , Benzophenon u. Diphenyl-essigsäure. Mit Ä. im Rohr bei $150\text{--}160^\circ$ bildet sich IV. Mit konz. H_2SO_4 , konz. NaOH oder am besten mit sd. Eg. entsteht *Benzilsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$; mit Anilin (Wasserbad) *Diphenylanilinoessigsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, aus CH_3OH ,

F. 168°; mit CH_3OH (Rohr, 120°) *Diphenylmethoxyessigsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus CH_3OH oder CS_2 -PAe., Krystalle, F. 120—121°. Letztere Säure erhält man aus den schmierigen niedermolekularen Ketenoxiden (vgl. oben) schon mit sd. CH_3OH . — Das *niedermolekulare Diphenylketenoxid*, $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2]_x$, ist ll. in Ä., Aceton, l. in Bzl., CCl_4 , unl. in A., CH_3OH , PAe., doch nimmt die Löslichkeit mit dem Altern ab. Zers. sich, rasch erhitzt, bei 160—180°, langsam erhitzt, bei 120—130°. Die Aufspaltungen verlaufen wie beim hochpolymeren Prod., aber bedeutend leichter. — Leitet man in die sd. Bzl.-Lsg. des Diphenylketens O ein, bis sich keine CO_2 mehr entwickelt, so erhält man nach Reinigen des schmierigen Prod. mit PAe. u. Ä. *Benzilid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (IV.), aus Ä., F. 194°. Dieses entsteht nicht, wenn man Diphenylketen in Bzl. erst bei gewöhnlicher Temp. mit O behandelt u. dann kocht, es also nicht etwa ein Umlagerungsprod. von hochpolymerem Ketenoxid. Mit 80 bis 90% Ausbeute wird IV. gewonnen, wenn man Diphenylchloroessigsäure oder ihr Na-Salz ca. 10 Stdn. im Vakuum auf 125° erhitzt. Diese Rk. läßt IV. ohne weiteres als dimeres α -Lacton erscheinen. Es wird erst von sd. Anilin u. auch von Eg. viel schwerer angegriffen als die polymeren Ketenoxide. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1079—87.)

LINDENBAUM.

H. Staudinger, *Über die Autoxydation organischer Verbindungen. V. Über die Konstitution der Ozonide*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Erfahrungen bei der Autoxydation organ. Verb. zwingen zu einer neuartigen Auffassung von der B. u. Konst. der *Ozonide*, die durch einige neue Verss. gestützt wird. Vom *Di-cyclo-pentadien* u. seinem Dihydroderiv. läßt sich je ein ll. monomolekulares, leicht spaltbares u. ein unl. hochpolymeres, schwer spaltbares Ozonid darstellen, die in keiner Beziehung zueinander stehen, indem sich ersteres nicht in letzteres überführen läßt. Ähnliche Beobachtungen hat HARRIES gemacht, ohne daraus Schlüsse zu ziehen. Zur Erklärung nimmt Vf. als primäres Prod. ein den Molyklen der Autoxydation entsprechendes „*Molozonid*“ (I.) an, das als Vierring natürlich sehr unbeständig ist. Einmal wird es sich unter Sprengung der C-Kette u. B. des beständigen Fünfringes zu einem *i-Ozonid* (II.), einem cycl. Acetal mit Peroxydbindung, umlagern. Diese Umlagerung tritt bei den Ozoniden aller aliph. Äthylenderiv., also auch bei denen des Kautschuks, ein u. ist vergleichbar der Umlagerung der Peroxyde in Ester oder Ketonalkohole. Die Flüchtigkeit vieler Ozonide u. die Mol.-Reffr. stehen mit der Formel II. in gutem Einklang. Beweisend für dieselbe ist das Verh. der Ozonide bei der Red., die Aldehyde u. Ketone (bezw. Alkohole) liefert, also dieselben Prodd. wie bei der Spaltung mit W. oder Säure. Auch letztere ist nach II. ohne weiteres verständlich, denn sie entspricht der Spaltung der Acetale u. besonders dem Zerfall des dimolekularen Acetonperoxyds (nach VI.) in Aceton u. H_2O_2 mit h. verd. H_2SO_4 . Dagegen erscheinen nach der Harriesschen Formulierung (III.) die Ozonide als Glykolderiv. u. müßten solche auch bei den verschiedenen Spaltungsrrk. liefern, was nie beobachtet worden ist. — Eine zweite Umwandlung von I. besteht in der B. polymerer Prodd., die den polymeren Moloxiden ähneln u. analog diesen nach IV. formuliert werden können. Es ist bemerkenswert, daß sie immer da entstehen, wo die Umlagerung schwer eintritt, nämlich bei Ringssystemen mit Doppelbindung. Von Interesse ist auch, daß Eg. die Umlagerung, CCl_4 die Assoziation begünstigt. Von Bedeutung ist die noch zu untersuchende Frage, ob die Polyozonide zu den Ausgangssubstanzen reduziert werden können. — Häufig treten bei der Darst. der Ozonide neben diesen Spaltprodd. auf, in gewissen Fällen sogar nur solche. Die Ursache ist der Zerfall von I. in $\text{R}_2\text{C}:\text{O} + \text{R}_2\text{C}:\text{O}:\text{O}$; letzteres geht über in dimolekulares Ketonperoxyd oder in $\text{R}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (falls $1\text{R} = \text{H}$). Manchmal erfolgt auch Rückbildung der Äthylenverb. (Mesityloxid, Fumarsäure), offenbar wegen Nebenvalenzbindung zwischen O u. CO. — Bei intensiver Einw. des Ozons auf Äthylenverb. entstehen *Oxozonide* mit 4 O-Atomen pro

Doppelbindung, die ebenfalls mono- u. polymer auftreten können. Den primären labilen Prodd. dürfte Formel V. zukommen, sie lagern sich zu den *i*-Oxozoniden (VI.), Acetalen mit zwei Peroxydbindungen, um. (Letztere müssen bei s. gebauten Äthylenverb. mit den dimolekularen Ketonperoxyden ident. sein.) Daß VI. durch Einw. von Ozon auf II. entstehen könnte, ist aus bestimmten Gründen unwahrscheinlich. Es ist anzunehmen, daß V. ebenfalls zur Polymerisation fähig ist; auch ist denkbar, daß IV., in dem eine andersartige O-Bindung als in II. vorliegt, unter Aufnahme von O in polymeres V. übergeht.



i-Di-cyclo-pentadiendiozonid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Eine Lsg. von Di-cyclo-pentadien (vgl. STAUDINGER u. RHEINER, Helv. chim. Acta 7. 23; C. 1924. I. 1780) in Eg. wird mit ca. 5%ig. Ozon bis fast zur Sättigung behandelt, in Ä. gegossen, das Prod. mit Ä. gewaschen. Weißes Pulver, F. 95–98° (Zers.), explodiert bei höherer Temp., sl. in Aceton, Pyridin, zl. in Eg., wl. in Essigester, Bzl., CCl_4 , CS_2 , unl. in Ä., PAe., sehr hygroskop. Geht beim Kochen mit W. schnell in Lsg. — *i*-Di-cyclo-pentadienoxodiozonid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_7$. Ebenso bei 48-std. Einleiten von Ozon. Trennung vom vorigen mit Aceton. Weißes Pulver, F. 105–108° unter Aufblähen, explodiert bei höherer Temp., unl. in k. Aceton, Eg., Bzl., CCl_4 , weniger hygroskop. Geht mit W. leicht in Lsg. — Polydi-cyclo-pentadiendiozonid, $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6]_x$. Ebenso in CCl_4 . Weißes Pulver, F. 120–125° (Zers.) nach Sintern bei 114°, explosiver als das i-Diozonid, unl. in k. Lösungsm., l. in sd. Eg. (Zers.). Verharzt bei längerem Kochen mit W. Bei langem Stehen scheint sich i-Diozonid zu bilden. — Polydihydrodi-cyclo-pentadienozonid, $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3]_x$. Aus Dihydrodi-cyclo-pentadien vom F. 55° (l. c.) in CCl_4 . Weißes, explosives Pulver aus Bzl. + PAe., F. 125–130°, ll. in Bzl., CCl_4 , CS_2 (kolloidal), unl. in Ä., PAe., l. in sd. Eg. (Zers.). Wird von sd. W. verharzt. — Nach Ozonisierung in Eg. fallen Ä. u. PAe. kein Ozonid aus. Mit W. wird ein schmieriges Prod. erhalten, das sich schnell löst u. beim Kochen in Aldehyde u. Säuren zerfällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 1088–96. Zürich, Techn. Hochsch.) Lb.

K. Ziegler, K. Richter und B. Schnell, *Über echte Derivate des Diphenylstyrylmethans*. 6. Mitt. über mehrfach arylsubstituierte Vinylcarbinole und ihre Derivate. (5. vgl. ZIEGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 359; C. 1925. I. 1492.) Die Konst. des durch Verätherung des Diphenylstyrylcarbinols (I) mit Methylalkohol u. H_2SO_4 erhaltenen Methyläthers vom F. 97–98° (vgl. 5. Mitt.), der mit dem auf gleiche Weise aus dem 1,3,3-Triphenylallylalkohol (II) gewonnenen Methyläther ident. ist, ist inzwischen von STRAUS u. EHRENSTEIN (LIEBIGS Ann. 442. 93; C. 1925. I. 1717) entschieden worden, u. zwar handelt es sich in beiden Fällen um den Methyläther von II; bei I ist also die Verätherung anomal unter Verschiebung der Doppelbindung erfolgt. Den wahren Methyläther von I haben genannte Autoren auch, allerdings ohne es zu wissen, in Händen gehabt, u. zwar ist dieses der als stereoisomer gedeutete Methyläther vom F. 78,5–79°, der sich mit Spuren Mineralsäure in Methylalkohol in den hochschm. strukturisomeren Methyläther von II umlagert. — Der Methyläther von I ist jetzt auf anderem Wege synthet. dargestellt worden u. erwies sich ident. mit dem Prod. vom F. 78,5–79°. Die Synthese geht aus vom 1,1,3-Triphenylpropen-1, das über das Dibromid in das 1,1,3-Triphenyl-2-brom-1-methoxypropan übergeführt wurde; aus diesem entsteht durch HBr-Abspaltung (mit amylalkoh. Alkali kochen) der wahre Methyläther von I. Die Oxydation ergab der Konst. entsprechend andere Prodd. als STRAUS u. EHRENSTEIN aus dem

Methyläther von II erhielten, u. zwar Benzoesäure u. Methylätherbenzilsäure (letztere als Benzilsäure nachgewiesen, da unter den Versuchsbedingungen Entmethylierung stattgefunden hatte). — Ein Gemisch beider strukturisomerer Methyläther wurde bei der Rk. von *1,1,3-Triphenyl-3-chlorpropen-2* mit Na-Methylat erhalten; teilweise erfolgte hier also die Rk. normal, teilweise unter Verschiebung der Doppelbindung. Der Methyläther von I ist in Ggw. von Säure leicht in den Methyläther von II isomerisierbar. — Der Verlauf der B. des Methyläthers von II aus dem Prod. der Rk. zwischen *Mg-Bromstyrol* u. *Benzophenon* (vgl. MEYER u. SCHUSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 815; C. 1922. I. 1142) ist demnach der, daß sich zunächst I in normaler Rk. bildet, dieses aber bei der Verätherung in Ggw. von Säure isomerisiert wird. I kann direkt aus der Rk. in reiner Form abgetrennt werden, wenn man zunächst die komplexe Mg-Doppelverb. von I, die sich primär bildet, in reiner Form abtrennt. I läßt sich aus Methylalkohol unverändert umkrystallisieren, bei längerem Erhitzen mit Methylalkohol auf 140—150° oder bei Ggw. von Säure bildet sich der Methyläther von II. In allen Fällen, wo Isomerisation eintritt, ist diese sicher den stets in geringer Menge vorhandenen H-Ionen zuzuschreiben. Den wahren Methyläther von I kann man aus I nicht durch Methylalkohol, wohl aber mit K u. CH_3J erhalten. Da hierbei keine Verschiebung der Doppelbindung eintreten kann, ist dies ein weiterer Beweis für die Konst. des Methyläthers vom F. 78,5—79°. — I u. sein Methyläther liefern mit HCl unter anomaler Substitution das sekundäre *1,3,3-Triphenylallyl-(1)-chlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, eine Rk., die sich harmon. in das übrige Verh. der zwei Substanzen einpaßt. — Der Methyläther von I ist durch metall. K spaltbar; jedoch ist noch nicht bestimmt worden, ob die entstehende K-Verb. noch ein echtes Deriv. des *Diphenylstyrylmethans* ist. Letzteres wurde aus *Cinnamylchlorid* u. *Mg-Brombenzol* synthetisiert; seine Konst. wurde durch Oxydation u. Red. sichergestellt; gegen Br verhält es sich indifferent. — Zum Schluß wird die Halochromie in der Triphenylallylreihe besprochen. Vf. vermuten, daß den aus I u. dem isomeren II zu erhaltenden halochromen Lsgg. dasselbe Ion zugrunde liegt, u. zwar das echte Diphenylstyrylmethylium. Bei Verss., aus den halochromen Lsgg. der beiden Carbinole in H_2SO_4 mit Alkali ein Carbinol zurückzuerhalten, wurde indessen *1,3-Diphenylinden* erhalten; frühere Verss., bei denen II zurückerhalten wurde, be ruhen wahrscheinlich auf einer Täuschung.

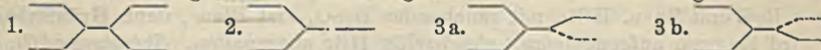
Versuche. *1,1,3-Triphenylpropylalkohol*, aus Hydrozimsäureäthylester u. $2\frac{1}{2}$ Mol. Mg-Brombenzol, Krystallpulver durch Verreiben des Rohprod. mit PAc., Ausbeute 82% der Theorie. — *1,1,3-Triphenylpropen-1*, aus vorigem durch Wasserabspaltung (Lsg. in w. Eg. + konz. H_2SO_4 , Wasserbad), Eingießen in W., Vakuumdest., Ausbeute 87% der Theorie. — *1,1,3-Triphenyl-1,2-dibrompropan*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Br}_2$, aus vorigem in äth. Lsg. u. Br (Kältemischung), Verreiben mit Methylalkohol, F. 94—95° aus Ä. + PAc. — *1,1,3-Triphenyl-2-brompropan*, aus vorigem durch Erhitzen über den F. (Abspaltung von HBr), F. 97—98°. — *1,1,3-Triphenyl-2-brom-1-methoxypropan*, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{OBr}$, aus dem Dibromid durch Eintragen in sd. CH_3OH (5 Minuten kochen), Abkühlen auf -20° , weiße Nadelchen aus Aceton + CH_3OH , F. 84—85°, spaltet beim Erwärmen mit Eg. u. einer Spur Mineralsäure Methylalkohol ab unter Übergang in das ungesätt. Monobromid vom F. 97—98°, ebenso beim Sättigen der äth. Lsg. unter Kühlung mit HCl oder HBr. — *Diphenylstyrylcarbinolmethyläther*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$, a) aus vorigem durch HBr-Abspaltung mittels Na-Amylat u. W. (Ölbad 2 Stdn. bis zum Kp. des Amylalkohols erhitzen), glänzende, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 78—79°, Ausbeute ca. 90% der Theorie, läßt sich unzers. im Hochvakuum (Kp._{0,3} 187°) dest.; b) aus *1,3,3-Triphenylallyl-(1)-chlorid* (Darst. vgl. weiter unten) in äth. Lsg. u. Na-Methylat; das entstehende Rohprod. (F. 70—90°) war offenbar ein Gemisch, aus dem durch Um-

krystallisieren aus absol. Ä. der Methyläther vom F. 97—98° in fast reinem Zustande erhalten wurde; aus den Mutterlaugen wurde durch Animpfen der niedrigschm. isomere Methyläther (F. 78—79°) erhalten; c) I wurde mit K in Xylollsg. gekocht (H₂-Entw.), mit CH₃J versetzt u. ergab fast reinen Methyläther vom F. 78—79°. — Die Umlagerung in den isomeren Methyläther von II verläuft am leichtesten in methylalkoh. Lsg. unter Zusatz einer Spur methylalkoh. H₂SO₄, auch Aceton eignet sich als Lösungsm. — (1,1,3-Triphenylpropyl)-methyläther, C₂₃H₃₂O = (C₆H₅)₂C(OCH₃)·CH₂·CH₂·C₆H₅, aus 1,1,3-Triphenylpropylalkohol durch Verätherung mit CH₃OH u. H₂SO₄, farblose Nadeln aus Aceton, F. 111—112°, wl. in CH₃OH. — *Diphenylstyrylcarbinol* (I), aus 72 g Bromstyrol (0,4 Mol.) u. 9,6 g Mg in 0,25 l absol. Ä. u. späteren Zusatz von 16 g Benzophenon (0,09 Mol.) u. $\frac{1}{2}$ std. Kochen auf dem Wasserbad, F. 109,5—110,5° aus Benzin (Kp. 100—120°), Ausbeute 20% der Theorie (auf Benzophenon berechnet), gibt mit CH₃OH u. einem Tropfen methylalkoh. H₂SO₄ den Methyläther von II (F. 97—98°), mit Eg. u. etwas Mineralsäure beim Kochen das *dimere Triphenylallen* von F. 210°. — *1,3,3-Triphenylallyl-(1)-chlorid*, aus I u. seinem Methyläther mittels HCl, F. 94—95°. — *1,3-Diphenylinden*, aus I u. II u. deren Methyläther durch Eintragen in konz. H₂SO₄ (bei —15 bis —20°), die gelbroten Lsgg. wurden in gekühlte, stark gerührte Gemische von NaOH u. Eis eingetragen, Ausbeute fast quantitativ. — *Diphenylstyrylmethan*, C₂₁H₁₈, aus Cinnamalchlorid u. Mg-Brombenzol (2,5 Mol.) in absol. Ä. (Rückfluß), F. 97 bis 98°, Kp._{0,2} ca. 180°, Kp.₁₅ ca. 230°. — *1,1,3-Triphenylpropan*, aus vorigem durch Red. mit Na in absol. alkoh. Lsg., F. 46—47° aus Methylalkohol. — Die Oxydation des Diphenylstyrylmethans mit CrO₃ in Eg. ergab Benzoesäure u. *Diphenyllessigsäure*. (LIEBIGs Ann. 443. 161—80. Marburg, Univ.)

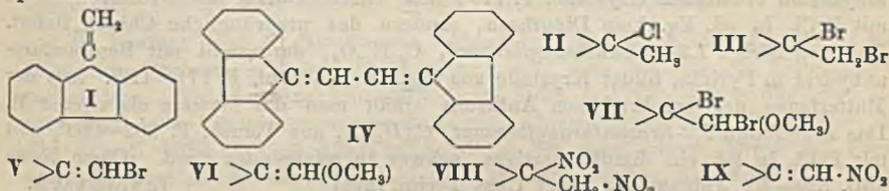
ZANDER.

Heinrich Wieland und Erich Krause, Studien in der Fluorenenreihe. Für das schon früher, aber in schlechter Ausbeute erhaltene *Biphenylenäthylen* (I) (vgl. WIELAND, REINDEL u. FERRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3313; C. 1923. I. 77) wird ein neues Verf. zur Darst. angegeben. Aus *Methylfluorenol* (F. 175°), das aus Fluorenol u. Methyl-MgBr erhalten wurde, wurde mit HCl-Gas in äth. Lsg. *9-Methyl-9-chlorfluoren* (II) dargestellt, das durch Br unter HCl-Abspaltung nahezu quantitativ in das Dibromid von I (III) überging. II spaltet schon beim Erwärmen in A. leicht HCl ab, der entstehende KW-stoff ist aber schwer zu isolieren. Aus Methylfluorenol entstehen beim Übergießen mit Br geringe Mengen III. — Bei Verss. zur HBr-Abspaltung aus III (beabsichtigt war die Abspaltung von 2 Mol. HBr) trat nur ein Mol. HBr aus, das zweite Br-Atom tritt ohne H aus u. dehydriert einen Teil des zur HBr-Abspaltung dienenden Dimethylanilins zu Methylviolett, während zwei Reste von III zum *Dibiphenylenbutadien* (IV) zusammentreten. IV entsteht auch bei der Einw. von K-Acetat auf III neben ω -*Brombiphenylenäthylen* (V); letzteres addiert 2Br unter B. von *9-(Dibrommethyl)-9-methylfluoren*. Verwendet man methylalkoh. Kali zur HBr-Abspaltung aus III, so erhält man *Oxymethylenfluorenmethyläther* (VI), an den auch Br zum Dibromid (VII) angelagert werden kann. — Gegen Grignardsche Verbb. verhielt sich I indifferent; HNO₃ bildet ein tiefblaues Additionsprod.; der offenbar entstandene Nitroalkohol ließ sich jedoch nicht fassen. Anlagerung von NO₂ an I ergab die Dinitroverb. VIII, die mit NH₃ unter Abspaltung von HNO₂ in ω -*Nitrobiphenylenäthylen* (IX) überging; dieses addiert ebenfalls Br unter B. eines Dibromids. — Neben dem oben erwähnten Methylfluorenol vom F. 175° entsteht in gleicher Rk. ein *isomeres Methylfluorenol* vom F. 84°, das aus den Mutterlaugen isoliert wurde (vgl. DAUFRESNE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1233; C. 1908. I. 849). Aus dem Verh. der beiden Isomeren ist zu schließen, daß sie nicht, wie DAUFRESNE annahm, strukturisomer, sondern stereoisomer sind; beide ergeben mit HCl das gleiche Chlorid II; dieses gibt mit methylalkoh. Kali den gleichen Methyläther vom F. 90°, mit Br das gleiche III.

— Zur Klärung der Isomerieerscheinungen an Fluorenderiv. bestehen zwei Möglichkeiten, nachdem die uniplanare Konfiguration des Fluorens verworfen wird. Diese Möglichkeiten werden am Biphenyl, der Grundsubstanz des Fluorens, erörtert. a) Beide Benzolkerne haben eine gemeinsame Achse, um die sie jedoch nicht frei drehbar sind. Es ergaben sich dann folgende drei charakterist. Lagen:



Ein Argument zugunsten dieser Theorie ist die Existenz der 6,6'-Dinitrodiphenensäure (vgl. CHRISTIE u. KENNER, Journ. Chem. Soc. London 121. 614; C. 1922. III. 1083) in zwei isomeren Formen, von denen sich eine in die opt. Antipoden spalten läßt. Die feste Lage 1 könnte dem nicht spaltbaren Isomeren zukommen, nicht aber der rac. Säure, die aus zwei rechtwinklig aufeinanderstehenden Ringebenen (oder der Mittellage 3) aufgebaut sein könnte. b) Die beiden Kerne haben keine gemeinsame Achse; es sind dann alle Zwischenlagen zwischen 1 u. der vollständigen Parallelität der beiden Ringebenen (4) möglich. — Da die uniplanare Anordnung des Fluorenmol. der beobachteten Isomerie keinen Raum läßt, muß man die durch Aufhebung der Symmetrielage verursachte scheinbar erhöhte Spannung (durch die Methylengruppe bedingt) in Kauf nehmen. Die Drehung nach 3a u. 3b würde schon beim Fluoren selbst die Symmetrie des Mol. aufheben; das eine Isomere hätte dann uniplanare, das andere asymm. Konfiguration; letztere müßte in die opt.-akt. Antipoden 3a u. 3b spaltbar sein. Nach b) würde die mol. Symmetrie erhalten bleiben; die Isomerie wäre dann cis-trans, u. keines der Isomeren wäre spaltbar.

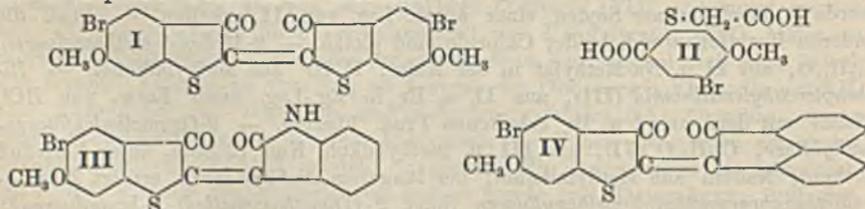


Versuche. 9-Methylfluorenol, aus Fluorenol in äth. Lsg. u. Methyl-MgBr unter Turbinieren, farblose Nadeln aus A., F. 175°. — Stereoisomeres 9-Methylfluorenol, $C_{14}H_{12}O$, aus den Mutterlaugen der vorigen Rk. nach dem Abdunsten des A., farblose, bisweilen etwas gelbliche Spieße aus A., F. 84°, in allen organ. Lösungsm. viel leichter l. als das Isomere. Beide geben in konz. H_2SO_4 die gleiche olivbraune Färbung; mit Al-Phosphat erhitzt, Geruch nach Biphenyläthylen; werden von Chromsäure nicht verändert. In äth. Lsg. geben beide mit HCl (Kältemischung) ein öliges Chlorid, 9-Methyl-9-chlorfluoren (II), welches bei 80° HCl abspaltet unter B. von Biphenyläthylen (I), das sich teilweise polymerisiert. Rein wurde I durch kurzes Sieden einer alkoh. Lsg. von II erhalten. — Auch die anderen Reaktionsprodd. beider Chloride sind gleich. — 9-Methyl-9-methoxyfluoren, $C_{15}H_{14}O$, aus II u. Na-Methylat in der Kälte, F. 90° aus Methylalkohol. — Biphenyläthylen dibromid (III), aus II u. Br in Eg.-Lsg. unter Entw. von HCl, stimmt mit dem aus I u. Br erhaltenen Prod. überein. — 9-Oxymethylenfluorenmethyläther, $C_{15}H_{12}O$ (VI), aus III u. methylalkoh. Kali (2 Stdn. unter Rückfluß kochen), Nadeln aus Methylalkohol; bei längerem Aufbewahren erfolgt Zers. — 9-(Methoxybrommethyl)-9-methoxyfluoren [oder 9-(Dimethoxymethyl)-9-bromfluoren?], $C_{16}H_{16}O_2Br$, aus VI u. 1 Mol. Br in methylalkoh. Lsg., F. 131° aus Methylalkohol. — ω -Brombiphenyläthylen, $C_{14}H_8Br$ (V), aus III durch Kochen mit Na-Acetat in Eg.-Lsg. (1 Stde. Rückfluß), das Gemisch färbt sich nach u. nach hellrot, Öl, das bald kristallin. wird, F. 78° aus äth. Lsg. durch Einengen u. Abkühlen. — 9-(Di-

brommethyl-9-bromfluoren, $C_{14}H_9Br_3$, aus dem Rohprod. V u. Br in PAe.-Suspension, das anfangs gebildete braune Öl wird beim Zerreiben mit einem Glasstab kristallin., Nadeln aus Essigester, F. 127°. — *Dibiphenylenbutadien*, $C_{28}H_{18}$ (IV), aus III u. Dimethylanilin durch Erhitzen auf 150°, orangebraune Nadeln aus Nitrobenzol, F. 360°, Ausbeute ca. 70% der Theorie. — *Gelbes Dibiphenylenbuten*, aus vorigem durch Red. mit Zn u. HCl; mit rauchender H_2SO_4 erst Blau-, dann Grünfärbung; Br wird langsam aufgenommen, gleichzeitig HBr abgespalten, *Tetrabromid* (?), bei Einw. von Br in Chlf.-Lsg., F. 150° (Zers.) aus Chlf. — α,β -*Dinitrobiphenylenäthan*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$ (VIII), aus I in äth. Lsg. u. NO_2 in PAe., Nadeln aus A., F. 117–118° (Zers.), in der Wärme ziemlich unbeständig, zl. in den meisten Lösungsmm. — ω -*Nitrobiphenylenäthylen*, $C_{14}H_9O_2N$ (IX), aus vorigem in alkoh. Lsg. durch Abspaltung von HNO_2 mittels konz. wss. NH_3 , orangegelbe Nadeln aus Bzl., F. 132°. — *9-(Nitrobrommethyl)-9-bromfluoren*, $C_{14}H_9O_2NBr_2$, aus vorigem u. Br in CS_2 , die Addition verlief sehr langsam, farblose Prismen aus A., F. 110°. (LIEBIGS ANN. 443. 129–41. Freiburg i. B., Univ.) ZANDER.

E. de Barry Barnett und M. A. Matthews, *Notiz über 1,2-Benzanthrachinon* (*Siriusgelb G*). (Vgl. S. 181.) *1,2-Benzanthracen* wird in reinerer Form als nach den bekannten Verff. durch Red. von *1,2-Benzanthrachinon* mit Zn-Staub u. NH_4OH (Wasserbad, 2 Tage) u. Entfernen des überschüssigen Zn-Staubes mit HCl erhalten. Aus Methyläthylketon-A., dann Eg., ganz hell gelb, F. 158–159°. — *9-(oder 10)-Nitro-1,2-benzanthracen*, $C_{18}H_{11}O_2N$. Mit HNO_3 (D. 1,5) in Eg. bei Zimmertemp. Nadeln aus wss. Pyridin, F. 165°. — *1,2-Benz-9-anthron* u. *1,2-Benz-10-anthron*, $C_{18}H_{12}O$. Aus *1,2-Benzanthrachinon* mit Sn u. konz. HCl in sd. Eg. (3 Stdn.). Die aus Methyläthylketon erhaltenen Krystalle, F. 170°, sind wahrscheinlich das 9-Anthron, da es mit $FeCl_3$ in sd. Eg. kein Dianthron, sondern das ursprüngliche Chinon liefert. Das zugehörige *1,2-Benzanthranylbenzoat*, $C_{25}H_{16}O_2$, dargestellt mit Benzoesäureanhydrid in Pyridin, bildet Krystalle aus Eg., dann Toluol, F. 171–172°. Aus der Mutterlauge des beschriebenen Anthrons erhält man das Isomere als viscoso M. Das zugehörige *1,2-Benzanthranylbenzoat*, $C_{25}H_{16}O_2$, aus Toluol, F. 202–203°, gibt mit $FeCl_3$ in Eg. ein dianthronartiges, schwer zu reinigendes Prod. (Chem. News 130. 339–40. Aldgate, Sir JOHN CASS Techn. Inst.) LINDENBAUM.

Roland Hall Griffith und Edward Hope, *Synthese des 5,5'-Dibrom-6,6'-dimethoxy-2,2'-dioxothionaphthens*. Vf. untersuchen von der synthet. Seite aus die Frage, ob das bei der Bromierung des *6,6'-Diäthoxy-2,2'-dioxothionaphthens* („*Helindon Orange R'*“) entstehende „*Helindon Scharlach R*“ das Br in 5,5'- oder 7,7'-Stellung trägt. Das hergestellte *5,5'-Dibrom-6,6'-dimethoxy-2,2'-dioxothionaphthen* (I) ist dem „*Helindon Scharlach R*“ in bezug auf Farbe u. Absorption außerordentlich ähnlich. Ferner werden einige Derivv. des *p*-Methoxytoluols hergestellt u. aus der *4*-Brom-*2*-carboxy-*5*-methoxyphenylthioessigsäure (II) durch Kondensation mit Isatin Farbstoff III, mit Acenaphthen Farbstoff IV erhalten.

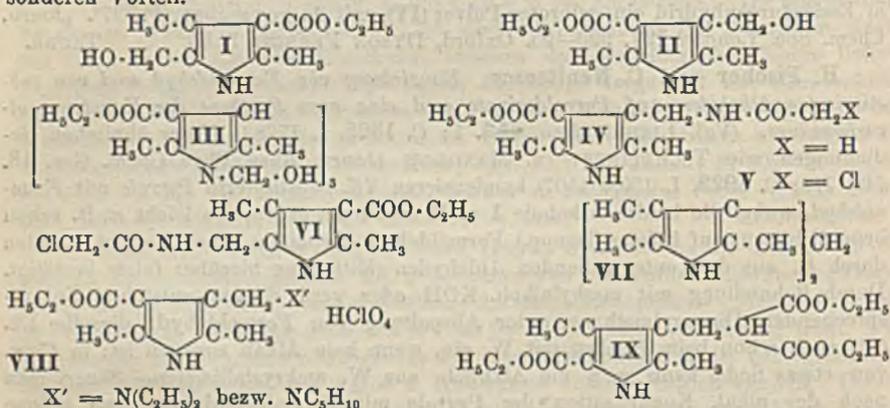


Versuche. *2-Acetylamino-p-methoxytoluol*, $C_{10}H_{13}O_3N$, F. 96°, Kp.₁₅ 109°, durch Red. des Nitroderiv. u. Acetylieren. Mit Br entsteht daraus *5-Brom-2-acetylamino-p-methoxytoluol*, $C_{10}H_{12}O_3NBr$, Nadeln aus A., F. 191°. Die saure Hydrolyse liefert hieraus *5-Brom-2-amino-p-methoxytoluol*, $C_9H_{10}ONBr$, aus A., F. 100°, Benzoylderiv.,

F. 159°. Durch Diazotieren u. Kuppeln mit β -Naphthol entsteht ein roter Azofarbstoff, $C_{18}H_{16}O_2N_2Br$, aus Bzl., F. 210°. Das Amin wird über das Hydrazin, F. 192° (Diazotieren u. Red. mit $SnCl_2$), in 3-Brom-p-methoxytoluol übergeführt u. mit Permanganat zu 3-Bromanissäure, F. 217—218°, oxydiert. Zur Kontrolle wird die 2-Bromanissäure, $C_8H_7O_3Br$, aus A., F. 199°, aus 2-Brom-p-kresolmethyläther, C_8H_9OBr , Kp.₁₆ 114°, Kp.₇₆₀ 222°, u. Permanganat hergestellt. 13 g 5-Brom-2-acetyl-amino-p-methoxytoluol wird in 500 cem W. mit Mg-Sulfat versetzt u. mit Permanganat bei 85° zu 5-Brom-2-acetylamino-4-methoxybenzoesäure, $C_{10}H_{10}O_4NBr$, aus A., F. 253°, oxydiert. Durch saure Hydrolyse liefert sie 4-Brom-m-anisidin, C_7H_7ONBr , Platten aus h. W., F. 90,5°, Benzoylderiv., F. 124°, alkal. Hydrolyse gibt 5-Brom-2-amino-4-methoxybenzoesäure, $C_8H_8O_3NBr$, aus A., F. 201°, Zers. bei 213°, Na-Salz, lange Nadeln aus W., grünes Cu-Salz. Die Aminosäure, in saurer Lsg. mit Na-Nitrit behandelt u. mit Na-Disulfid erwärmt, liefert Di-(brommethoxythiosalicyl)-säure, welche nicht isoliert, sondern gleich in alkal. Lsg. mit Zn-Staub zu 5-Brom-4-methoxy-2-thiobenzoessäure (nicht isoliert) reduziert wird. Das Na-Salz dieser Säure wird mit Chloressigsäure zu 4-Brom-2-carboxy-5-methoxyphenylthioessigsäure, $C_{10}H_9O_5BrS$, aus Eg., F. 243°, umgesetzt. Mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid erwärmt u. mit Alkali gekocht, liefert sie bei der Fällung mit K-Ferrieyanid 5,5'-Dibrom-6,6'-dimethoxy-2,2'-dioxothionaphthen, $C_{18}H_{10}O_8S_2Br_2$, rote Platten aus Nitrobzl., F. 355 bis 360°. Die Lsg. in Nitrobzl. zeigt ein Absorptionsband λ_{Max} . — 529, Helindon Scharlach R λ_{Max} . — 520. Säure II mit Isatin in Essigsäureanhydrid gibt einen roten Farbstoff $C_{17}H_{10}O_3NBrS$ (III), aus Nitrobzl., F. 315°, mit Acenaphthenchinon in Essigsäureanhydrid ein gelbrotes Pulver (IV), mit A. gewaschen, F. 337°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 990—95. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) TAUBE.

H. Fischer und C. Nenitzescu, *Einwirkung von Formaldehyd und von substituierten Alkoholen auf Pyrrolderivate und eine neue Synthese der Kryptopyrrol-carbonsäure*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 442. 1; C. 1925. I. 1728.) Unter ähnlichen Bedingungen wie TSCHELINZEW u. MAXOROW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48. 748. 779; C. 1923. I. 1505. 1507) kondensieren Vff. substituierte Pyrrole mit Formaldehyd, wobei die beiden Alkohole I u. II erhalten wurden, die leicht (z. B. schon beim Erhitzen auf höhere Temp.) Formaldehyd abspalten. Ihre Konst. wurden durch B. aus den entsprechenden Aldehyden (Mitteilung hierüber folgt) bestätigt. Durch Behandlung mit methylalkoh. KOH oder verd. Säuren entstehen die entsprechenden Dipyrrolmethane unter Abspaltung von Formaldehyd; dieselbe Rk. tritt auch schon beim Kochen mit W. ein, wenn kein Alkali zugegen ist; in Ggw. von etwas Soda kann man die Alkohole aus W. umkristallisieren. Säuert man nach der alkal. Kondensation der Pyrrole mit Formaldehyd die noch warme Reaktionsfl. (in der also I bzw. II enthalten ist) schwach an, so werden gut kristallisierende Prodd. von gleicher empir. Formel u. dreifacher Molekulargröße erhalten; möglicherweise handelt es sich um N-Pyrrolalkohole etwa von der Formulierung III. Mit den fertigen Alkoholen gelingt die Rk. nicht, ebensowenig beim 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol, das beim Ansäuern direkt in das entsprechende Methan übergeht. Dieser Übergang der monomol. Pyrrolalkohole in Dipyrrolmethane steht in Analogie zu dem Verh. des Triphenylcarbinols u. Benzhydrols gegen substituierte Pyrrole (vgl. KHOTINSKY u. PATZEWITSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3104; C. 1909. II. 1251 u. FISCHER u. LUCKMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 81; C. 1921. III. 1422). — Bei Anwendung von sauren Kondensationsmitteln gelingt die Einführung der $-CH_2 \cdot NH_2$ -Gruppe in Pyrrole mit sehr guter Ausbeute mit Hilfe der Einhornischen Methylolverb. (vgl. LIEBIGS Ann. 343. 207. 361. 130; C. 1906. I. 922. 1908. II. 395); IV, V u. VI wurden so dargestellt. Die Verseifung der Acetyl- bzw. Chloracetylgruppe gelang nicht, ohne daß gleichzeitig NH_3 ab-

gespalten wurde. — Die Kondensation der Methylolverb. des Chloracetamids mit Trimethylpyrrol ergab das *Bis-(trimethylpyrrol)-methan* (VII), das mit HJ u. Eg. zu *Tetramethylpyrrol* red. wird. Die Kondensation der Methylolverb. des Diäthylamins u. des Piperidins von der Zus. $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, bezw. $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$ (aus Amin u. Formaldehyd) ergaben bei der Kondensation mit dem Hantzsch'schen Pyrrol Verb., die als Perchlorate von der Formel VIII schön kristallisierten. Mit *Trimethylpyrrol* wurde wie bei der Rk. mit der Methylolverb. des Chloracetamids das Methan erhalten. In beiden Fällen wird die Methylolverb. offenbar durch die als Kondensationsmittel dienende Säure gespalten, so daß dann Formaldehyd in Rk. tritt. — Mit Methylal wurden Dipyrrolmethane erhalten, ebenso mit Chlormethyläther, Formaldehydbisulfid-Na u. Methoxyacetylmethylal. — Durch Kondensation des *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrols* mit dem β -Methoxymethylmalonsäureester von SIMONSEN (Journ. Chem. Soc. London 93. 1777; C. 1909. I. 151) wurde IX erhalten. Verseifung mit Alkali erfolgte in β -Stellung, es resultierte die freie Malonsäure mit einer Carbäthoxygruppe in α -Stellung des Pyrrolkerns. Durch CO_2 -Abspaltung wurde die entsprechende Propionsäure, F. 152° , erhalten. Aus dieser wurde durch Verseifung die freie instabile Dicarbonsäure, F. ca. 136° , dargestellt; schon beim Umkristallisieren aus W. erfolgte CO_2 -Abspaltung unter B. der *Kryptopyrrol-carbonsäure*. — Zum Schluß wird eine neue Abart zur Synthese von *Pyrrolaldehyden* beschrieben, die auf der Anwendung von wasserfreier Blausäure beruht. Für die Darst. des Trimethylpyrrolaldehyds bedeutet dieses Verf. eine bedeutende Vereinfachung; beim 2,4-Dimethylpyrrol gelingt die Rk. auch, bietet jedoch keinen besonderen Vorteil.

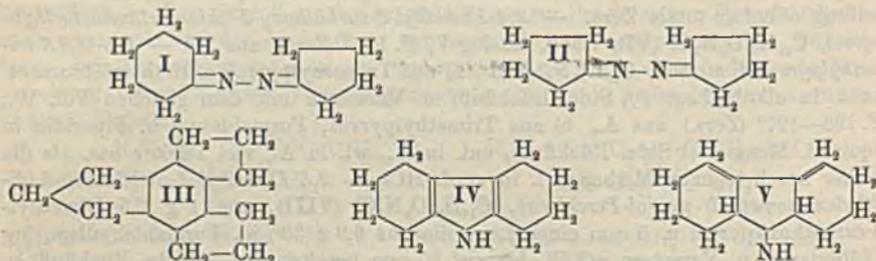


Versuche. *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-oxymethylpyrrol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (I), aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol u. Formaldehyd (+ einigen Tropfen NaOH), 1 Stde. auf 80° erwärmen, verd. mit dem doppelten Vol. W., F. 119° aus sodahaltigem W., ll. in den meisten organ. Lösungsm. außer Ä., mit Eg. u. HCl gekocht, tritt eine schmutzige Färbung auf. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-oxymethylpyrrol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (II), Darst. gelang nicht nach der eben beschriebenen Methode, sondern aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol in alkoh. Lsg. + Formaldehyd + KCN in wss. Lsg. (1 Stde. Rückfluß), F. $131\text{--}132^\circ$ aus W., Löslichkeit wie bei der isomeren Verb., mit Eg. u. HCl gekocht, tritt eine intensiv violette Färbung auf. — *Tris-(1-oxymethyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol)*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})_3$ (III), aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol u. Formaldehyd u. einigen Tropfen NaOH (Wasserbad bis zur Lsg.), verd. mit viel W. u. schwach ansäuern, F. 169° (Zers.) aus absol. A., ll. in A. u. Chlf., unl. in W. u. Ä., mit Eg. u. HCl intensiv violette Färbung. — *Bis-(2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol)-4-methan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$, a) aus III durch Erhitzen im Öl-

bad auf ca. 180° (Formaldehydabspaltung), b) durch Versetzen einer sd. alkoh. Lsg. von III mit dem gleichen Vol. konz. NH₃ u. kurzes Weitererhitzen, F. 230—231° aus A. — *Tris-(1-oxymethyl-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol)*, (C₁₀H₁₅O₃N)₃, Darst. analog III, F. 175° (Zers.) aus absol. A., mit Eg. u. HCl intensiv rote Färbung. — *Tris-(1-oxymethyl-2,4-dimethyl-3-acetylpyrrol)*, (C₉H₁₃O₂N)₃, aus dem Acetylpyrrol u. Formaldehyd u. etwas NaOH (auf 80° erwärmen, dann schwach ansäuern), F. 185°, aus absol. A., Löslichkeit wie die Carbäthoxyverb., mit Eg. u. HCl keine Farbenrk. — *Bis-(2,4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3)-methan*, C₁₀H₁₅O₃N₂, wurde beim Vers. aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol durch Behandlung mit überschüssigem Formaldehyd in alkal. Lsg. u. nachheriges Ansäuern den entsprechenden trimeren Alkohol darzustellen, erhalten, F. 229—230° aus A. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-(acetaminomethyl)-pyrrol*, C₁₂H₁₆O₅N₂ (IV), aus dem Hantzschschen Pyrrol u. dem nach EINHORN (l. c.) dargestellten Methylolacetamid (+ etwas HCl) durch Erwärmen auf dem Wasserbad u. Kühlung nach Einsetzen der Rk., F. 158° unter vorheriger Sinterung, aus W., ll. in A., wl. in Ä., besitzt bas. Charakter. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-(chloracetaminomethyl)-pyrrol*, C₁₂H₁₇O₃N₂Cl (V), aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol u. Methylolchloracetamid in alkoh. Lsg. (+ konz. HCl, 5 Min. sieden), F. 152° nach vorherigem Sintern, aus W., besitzt keine bas. Eigenschaften, erleidet bei der Verseifung offenbar totale Zers. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-(chloracetaminomethyl)-pyrrol*, C₁₂H₁₇O₃N₂Cl (VI), Darst. analog V, F. 194° (Zers.) aus W. — *Bis-(2,3,5-trimethylpyrrol-4)-methan*, C₁₅H₂₂N₂ (VII), a) aus Trimethylpyrrol u. Methylolchloracetamid in alkoh. Lsg. (1/2 Stde. Rückfluß) u. Versetzen mit dem gleichen Vol. W., F. 196—197° (Zers.) aus A., b) aus Trimethylpyrrol, Formaldehyd u. Piperidin in äquimol. Mengen (1 Stde. Rückfluß), unl. in W., wl. in A., viel stärker bas. als die früher beschriebenen Methane, l. in verd. HCl. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-(diäthylaminomethyl)-pyrrol-Perchlorat*, C₁₄H₂₂O₆N₂Cl (VIII), aus 1 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol u. 5 ccm einer Lsg., die aus 6,9 g 300/0jg. Formaldehydlsg., 5 g Diäthylamin u. Versetzen mit W. bis auf 50 ccm bereitet war, (1 Stde. Rückfluß) u. 20/0jg. HClO₄, verpufft beim Schmelzen, aus A. + W. umkrystallisierbar. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-(N-piperidinomethyl)-pyrrol-Perchlorat*, C₁₁H₁₅O₆N₂Cl (VIII), aus dem Pyrrol, Formaldehyd u. Piperidin in äquimol. Mengen (1 Stde. Rückfluß), aus A. + W., verpufft beim Erhitzen über den F. Die freie Base konnte nicht erhalten werden. — Das *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* gibt, in ähnlicher Weise mit Formaldehyd u. Diäthylamin behandelt, als Hauptprod. das Dipyrrolmethan. — *β-Methoxymethylmalonester*, Darst. nach SIMONSEN (l. c.) mit Bzl. statt Ä. als Lösungsm. — *β-(2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3)-methylmalonester*, C₁₇H₂₅O₆N (IX), aus vorigem u. 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol in alkoh. Lsg. (+ konz. HCl, 1 Stde. Rückfluß), mit W. als bald erstarrendes Öl gefällt, F. 107° aus W. + A., Ausbeute 90/0. — *β-(2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3)-methylmalonsäure*, C₁₅H₁₇O₆N, aus vorigem durch Verseifung mit wss.-alkoh. Atznatron u. Ansäuern, F. 185° aus W. + A. — *β-(2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3)-propionsäure*, C₁₂H₁₇O₄N, aus vorigem durch CO₂-Abspaltung durch Erhitzen in sehr kleinen Mengen über freier Flamme, Extraktion mit Ä., Umlösen aus W. + A., F. 152°. — *2,4-Dimethylpyrrol-3-propionsäure (Kryptopyrrolcarbonsäure)*, C₉H₁₃O₃N, aus vorigem durch Kochen mit 4 Mol. Atznatron u. wenig W. (1 Stde. Rückfluß), Abkühlen auf 0° u. schwaches Ansäuern (CO₂-Entw.), Prismen, F. 140—141°; daneben wurde unverändertes Ausgangsmaterial erhalten, das durch längeres Kochen mit W. CO₂ abspaltet. — *Pikrat*, F. 156° aus A. — *i-Nitrosokryptopyrrolcarbonsäure*, C₉H₁₀O₄N₂, mit Na-Nitrit in 40/0jg. H₂SO₄, F. 215° aus W. — Für die Synthese von Pyrrolaldehyden wird folgende Abart beschrieben: *2,4,5-Trimethylpyrrol-3-aldimin-Chlorhydrat*, C₈H₁₃N₂Cl, aus Trimethylpyrrol, wasserfreier HCN u. wenig W., Sättigung mit gasförmiger HCl in Kältemischung, nach 1 Stde. setzt heftige Rk. ein, Reinigung durch Lsg. in Eg. u. Fällung

mit wenig Ä. — *2,4,5-Trimethylpyrrol-3-aldehyd*, aus vorigem u. NH_3 in der Kälte, F. 143° aus W. — *2,4-Dimethylpyrrol-5-aldehyd*, analog aus 2,4-Dimethylpyrrol durch Extraktion des Reaktionsprod. mit W. — *Verb.* $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3$, wasserunl. Rückstand der vorigen Rk., Nadeln aus Lg., F. 174° , ll. in A. u. Chlf., unl. in anderen organ. Lösungsmm. (LIEBIGS Ann. 443. 113—29. München, Techn. Hochschule.) ZANDEL.

William Henry Perkin jun. und Sydney Glenn Preston Plant, *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf cyclo-Hexylidenazin und cyclo-Pentylidenazin*. Untersucht wird die Einw. von HCl auf *cyclo-Hexylidencyclopentylidenazin* (I) u. *cyclo-Pentylidenazin* (II). II reagiert mit HCl unter B. eines KW-stoffs, welcher sich als Tricyclotrimethylenbenzol (III) identifizieren läßt. Ferner wird die Formel des Octahydrocarbazols (IV) diskutiert, für die von BRAUN u. BAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 389; C. 1925. I. 1602) unter Hinweis auf das Verhalten der Pyrrole gegen Methylierungsmittel die Formel V vorgeschlagen worden ist. (Das Perkinsche Prod. läßt sich leicht meth- u. äthylieren u. gibt ein Jodmethylat.) Vff. stellen fest, daß *Tetramethylpyrrol* mit Jodmethyl reagiert, wenngleich es nicht gelang, das Reaktionsprod. rein zu erhalten; außerdem wird ein *1-Methyltetraphenylpyrrol* hergestellt. Formel IV steht somit nicht im Widerspruch mit den Eigenschaften des Octahydrocarbazols.



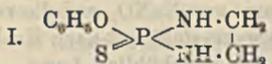
Versuche. *cyclo-Pentanon*, in A. mit Hydrazinhydrat gekocht, gibt *cyclo-Pentylidenazin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (II), F. 25° , Kp.₂₂ $130-132^\circ$. — *Tricyclotrimethylenbenzol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ (III), Nadeln aus A., F. 97° . — *Tetraphenylpyrrol*, in Aceton mit Methylsulfat u. KOH behandelt, liefert *1-Methyltetraphenylpyrrol*, $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}$, Platten aus Aceton, F. 210° . — Hydrazinhydrat gibt mit *cyclo-Hexanon* in sd. A. *cyclo-Hexanonhydrazon*, Kp.₂₂ $105-110^\circ$, u. *cyclo-Hexylidenazin*, Kp.₂₂ 153° . Ein Gemisch von *cyclo-Hexanonhydrazon* u. *cyclo-Pentanon* liefert beim Erhitzen *cyclo-Hexylidencyclopentylidenazin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (I), Kp.₁₃ $140-145^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1138—41. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) TAUBE.

Hubert Erlin Tunncliffe, *Glutathion. Synthese*. (Vgl. S. 576 u. QUASTEL, STEWART u. TUNNICLIFFE, Biochemical Journ. 17. 586; C. 1924. I. 296.) Glutathion, $[-\text{SH}_2\text{C}(\text{HOOC})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}]_2$ (I), wurde auf 2 Wegen synthetisiert: a) Glutaminsäure \rightarrow Hydantoinpropionsäure \rightarrow Bromid dieser Säure (II) \rightarrow Dihydantoinpropionyleystin (III) \rightarrow Diuraminoglutaryleystin (IV) \rightarrow Diglutaminyleystin (Glutathion); b) Glutaminsäure \rightarrow Monobromid dieser Säure + Cystindimethylester \rightarrow Diglutaminyleystin. Das nach der ersten Methode erhaltene Prod. unterscheidet sich nur durch die Drehung (es hat $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{25} = -30,6^\circ$) vom natürlichen Glutathion, während das nach Synthese b) gewonnene mit dem Naturprod. völlig übereinstimmt. Die beiden Synthesen können als Beweis der Konst. von Glutathion angesehen werden. Die Methoden lassen sich zur Darst. anderer Dipeptide des gleichen Typus verwenden.

Synthese a: *Hydantoinpropionsäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, bildet mit PBr_3 ihr (nicht isoliertes) Säurebromid (II). Dieses liefert mit Cystindimethylester das *Dihydantoinpropionyleystin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{S}_2$ (III), F. 174° (erweicht bei 140°), ll. in W., dem es

Experimentelles: *Phenyl-oxy-P-thiodihydrobenzodiazphospholium*, $C_{12}H_{11}ON_2SP$, F. 185°, ist monomolekular. *p-Tolyloxy-P-thiodihydrobenzodiazphospholium*, $C_{13}H_{13}ON_2SP$. Durch Erhitzen von *p-Tolyloxysulfophosphordichlorid* mit *o-Phenylendiamin* auf 180°.

Aus A. Prismen F. 147°, wl. in k., ll. in h. H_2O u. organ. Lösungsmm. — *Phenyl-oxy-P-thiodihydrodiazphospholium*, $C_8H_{11}ON_2SP$ (I). Die beim Schütteln von Phenoxysulfophosphordichlorid mit Äthylendiaminhydrat entstehende



dickfl. Masse hinterläßt nach Extraktion mit A. die Substanz als weißes Pulver, F. 189°. — *Thiophosphorsäure-diphenylesterhydrazid*, $C_{12}H_{13}O_2N_2SP$. Aus Diphenoxysulfophosphormonochlorid mit Hydrazinhydrat in der 10-fachen Menge Wasser durch Erwärmen. Aus A. farblose Prismen, F. 63°. Benzalderiv., $C_{19}H_{17}O_2N_2P$, F. 129°. — *P,P'-Diphenoxy-P,P'-dithiotetradzaphosphinium*. Phenoxysulfophosphordichlorid u. Hydrazinhydrat werden in einer Mischung von gleichen Teilen Glycerin u. H_2O zusammengebracht. Aus A. Prismen F. 183°, wl. in k., l. in h. H_2O , ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. — *Thiophosphorsäurephenylesterdihydrazid*, $C_9H_{11}ON_4SP$. Darst. wie vor, doch mit Hydrazinüberschuß. Aus A. Blättchen F. 95°. Dibenzalderiv., $C_{30}H_{19}ON_4SP$. Prismen F. 115°. Vff. verfahren bei der Analyse P-haltiger Verb. derart, daß nach der Verbrennung die C-Teilchen zurückhaltende Metaphosphorsäure mit h. HCl aus dem Schiffchen gelöst u. dieses nach dem Trocknen wieder in das Rohr zurückgebracht wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 848—51. Freiburg i. B., Univ.)

URBSCHAT.

John Norman Collie und Gerald Bishop, *Nitro und Aminoäthoxylutidin*. *Mononitroäthoxylutidin*, $C_9H_{12}O_3N_2$ (I), F. 99°. Aus Äthoxylutidin (vgl. Journ. Chem. Soc. London 73. 229. 235; C. 98. I. 1124) in starker H_2SO_4 mit Nitriergemisch. Durch Red. mit Sn u. HCl entsteht ein Sn-Doppelsalz des *Aminoäthoxylutidins*, $(C_9H_{14}ON_2 \cdot HCl)_2 \cdot 2SnCl_4 \cdot H_2O$, freie Base, F. 62°, Kp. 267°. Durch Oxydation von I mit 1% Permanganat entsteht eine *Säure* $C_9H_{10}O_3N_2$, F. 147°, Ag-Salz, schwach explosiv, Cu-Hg-Fe- u. Ca-Salze unl. in W. Durch Oxydation des Äthoxylutidins mit 1% Permanganat (ber. auf 1 CH_3) entsteht ein Sirup, aus dem sich eine *Säure* $C_9H_{11}O_3N$, Chloroplatinat, Nitrat u. Ag-Salz isolieren läßt. Mit konz. HCl erhitzt, gibt der Sirup die *4-Oxy-2-methylpyridin-6-carbonsäure*, $C_7H_7O_3N \cdot H_2O$, F. 295°, für sich erhitzt unter CO_2 -Entw. aber ein *Äthoxypicolin*, $C_8H_{11}ON$, F. ca. 220°, Chloroplatinat, F. 207°, durch Oxydation mit Permanganat (ber. für 2 CH_3) entsteht ein Säuregemisch. Isoliert *Säure* $C_9H_9O_3N$, F. 200°, Ag-Salz u. Chloroplatinat. Der Rückstand gibt beim Erhitzen CO_2 ab u. beim Dest. eine Fraktion 350—360°, die das *Chloroplatinat des 4-Oxy-2-methylpyridins*, $(C_6H_7ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot H_2O$, lieferte. — *Säure* $C_9H_9O_3N$ destilliert, verliert CO_2 u. gibt ein Öl, Kp. 200—202°, das nach dem Chloroplatinat, F. 215°, als *4-Äthoxypicridin* erkannt wurde. (Journ. Chem. Soc. London 127. 962—64. London, RALPH FORSTER Lab.)

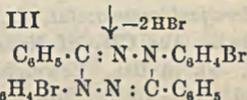
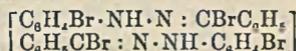
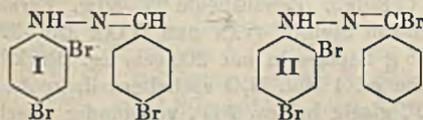
TAUBE.

Frederick Alfred Mason, *Eine Synthese von 1,2-Dihydrochinaldin*. β -Chlor-*n-butylaldehyddiäthylacetal* in Amylalkohol mit Kupferpulver u. NaJ geben mit sd. Anilin (48 Stdn.) β -Anilindobutylaldehyddiäthylacetal, $C_{14}H_{23}O_2N$, Kp.₂₅ 173—175°, Kp.₁₂ 153—154°, Pikrat, F. 188—190°. Analog wird aus β -Chlorbutylaldehydacetat u. *p*-Phenetidin β -*p*-Äthoxyanilindobutylaldehyddiäthylacetal, $C_{16}H_{27}O_2N$, Kp.₁₂ 190 bis 192°, hergestellt. 10 g des Anilindobutylacetals in 50 cem Bzl. mit P_2O_5 6 Stdn. erhitzt, bis zur Lsg. mit Eiswasser versetzt, mit Bzl. ausgezogen, die wss. Lsg. mit NH_3 versetzt u. ausgeäthert, geben *1,2-Dihydrochinaldin*, $C_{10}H_{11}N$, Kp.₁₈ 125—130°, Pikrat, F. 192—193°. Verss., bei dem Äthoxyanilindobutylacetal analogen Ring-schluß zu erhalten, führten nicht zum Ziel, ebenso Verss., Anilin u. Crotonaldehyd zu kondensieren. (Journ. Chem. Soc. London 127. 1032—35. Oxford, DYSON PER-RINS Lab.)

TAUBE.

Giuseppe Lio, *Über die sogenannte komplexe Verbindung Resorcin + Kaffein*. Dampft man die Mischung von Lsgg. von Resorcin u. Kaffein zur Trockne ab u. hält den Rückstand 24 bezw. 48 Stdn. bei 37° im Thermostaten, so erhält man eine Verb., deren Lsg. sich chem. u. physiolog. sehr von der Resorcin- u. Kaffeinmischung unterscheidet, so daß Vf. eine komplexe Verb. als vorliegend anspricht. Betreffend der zahlreichen Tierverss. sei auf das Original verwiesen. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 141—44; 145—61. Palermo.) GRIMME.

Frederick Daniel Chattaway und Arthur John Walker, *Produkte der Einwirkung von Brom auf Benzaldehydphenylhydrazon*. Die Bromierung von Benzaldehydphenylhydrazon ist zuerst von CIUSA u. VECCHIOTTI (Gazz. chim. ital. 46. 240; C. 1916. II. 476) u. HUMPHRIES, BLOOM u. EVANS (Journ. Chem. Soc. London 123. 1771; C. 1923. III. 1409) untersucht u. ein Tribromid, F. 114°, erhalten worden, welchem die Formel I zugeschrieben wurde. Vf. kommen auf Grund ihrer Unterss. zu dem Schluß, daß dieses Tribromid ω -Brombenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon (II), F. 114°, ist, da dieselbe Substanz aus PBr₅ u. β -Benzoyl-2,4-dibromphenylhydrazin erhalten werden kann. Formel I eines *p*-Brombenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazons wird durch die Herst. dieses Körpers, C₁₃H₉N₂Br₃, F. 126°, aus *p*-Brombenzaldehyd u. 2,4-Dibromphenylhydrazin entkräftet. Beim Erhitzen mit Eg. u. Na-Acetat bildet II fast quantitativ α -Acetyl- β -benzoyl-2,4-dibromphenylhydrazin, bestigtigt durch Spaltung u. Synthese. Das ω -Br in II reagiert mit NH₃ u. KCN, ebenso mit Phenylhydrazin unter B. eines stark gefärbten Formazyls. Durch Ggw. von Na-Acetat bei der Bromierung wird 1,4-Di-*p*-bromphenyl-3,6-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (III) gebildet. Das Tetrazin entsteht unter ähnlichen Bedingungen auch aus Benzaldehyd-*p*-bromphenylhydrazon u. ω -Chlorbenzaldehydphenylhydrazon. Die Rk. besteht nach Ansicht der Vff. aus einer Entziehung von HBr durch Na-Acetat.



Versuche. *N*- α -Acetyl-*N*- β -benzoyl-2,4-dibromphenylhydrazin, C₁₅H₉Br₂·N(CO·CH₃)·NH·CO·C₆H₅ = C₁₅H₁₂O₂N₂Br₂, F. 158—159°. — Benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazidin, C₁₃H₁₁N₂Br₂, aus II u. konz. NH₃ in A., Prismen aus A., F. 115°; Hydrochlorid, Platten aus A. + konz. HCl, F. 260° (Zers.). — ω -Chlorbenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon, C₁₃H₉N₂ClBr₂, aus PCl₅ u. β -Benzoylphenylhydrazin, Nadeln aus Eg., F. 109°. — ω -Cyanbenzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon, C₁₄H₉N₂Br₂, Nadeln aus A., F. 139°. — Dibromformazylbenzol, C₆H₃Br₂·NH·N : CC₆H₅·N : NC₆H₅ = C₁₀H₁₄N₂Br₂, Nadeln aus Eg., F. 173—174°, aus II u. Phenylhydrazin. — 1,4-Di-*p*-bromphenyl-3,6-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin, C₁₃H₉N₂Br (III), Prismen aus Eg., F. 265°, aus Benzaldehydphenylhydrazon mit Br in Eg., unl. in A. u. Lg., wl. in Bzl. u. Chlf. III wird auch aus Benzaldehyd-*p*-bromphenylhydrazon oder ω -Chlorbenzaldehydphenylhydrazon erhalten. Mit einem Überschuß an Br entsteht aus Benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazon oder Benzaldehydphenylhydrazon 1,4-Di-(dibromphenyl)-3,6-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin, C₂₆H₁₈N₄Br₄, Blättchen aus Eg., F. 255°. (Journ. Chem. Soc. London 127. 975—84. Oxford, Queens Coll.) TAUBE.

G. Coronedi und M. Aiazzi Mancini, *Über Bikkonitin*. Es handelt sich um das Alkaloid C₃₀H₅₁NO₁₁ aus Aconitum spicatum, welches aus getrockneten Knollen nach der Methode von DUNSTAN u. CARR isoliert wurde. Amorphes, weißes Pulver, unl. in W., l. in A., Ae., CS₂. F. 113—116° zu kaffeebrauner Fl.

Die Verb. reagiert mit AuCl_4 , HgCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Pikrinsäure, PtCl_3 , Phosphormolybdänsäure, Diazobenzolsulfosäure, H_2SO_4 , TRAPP's u. JÜRGEN's Reagens negativ, mit FRÖHDE's Reagens gibt sie eine schwache Weißfärbung, mit Jodjodkalium einen reichl. roten Nd. u. reagiert mit den Reagenzien von ALVAREZ u. MALLANETS positiv. Bei Warmblütern wirkt sie auf die Respiration, nicht auf das Herz. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 131—40. Florenz.) GRIMME.

P. Bertolo, *Über die Entstehung der Artemisinsäure aus desmotropo-Santonin*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] I. 127; C. 1925. I. 2230.) Der Mechanismus der B. der Artemisinsäure aus desmotropo-Santonin durch die Einw. von J wird besprochen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] I. 436—39. Catania, Univ.) ZAN.

Walter A. Jacobs, *Sapogenine*. I. *Das aus Seifennüssen erhaltene Sapogenin*. Aus Seifennüssen, wahrscheinlich der Art *Sapindus saponaria* L., wurde ein Sapogenin erhalten, das sich als identisch mit dem von VAN DER HAAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3142; C. 1922. I. 466) aus *Hedera helix* erhaltenen *Hederagenin*, $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_4$, erwies. Vf. konnte aber das Monoacetylhederagenin, F. 156°, von VAN DER HAAR u. TAMBURELLO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3148; C. 1922. I. 466) nicht erhalten, wohl aber ein Diacetylderiv., das bei 156—159° zu einer glasigen M. sintert, die über 170° schmilzt. VAN DER HAAR nahm in seinem Diacetylderiv. eine labile Acetylgruppe an, da es sich leicht in die Monoacetylverb. überführen ließ: ein Verh., das Vf. nicht bestätigen konnte. Beim Kochen mit Eg. entsteht aus dem Sapindussapogenin je nach der Reaktionsdauer ein Mono- bzw. ein Diacetylderiv., wobei aber das Monoderiv. nicht mit dem von VAN DER HAAR identisch war, was vielleicht von der Acetylierung verschiedener OH-Gruppen herrührt.

Versuche. *Hederagenin (Sapindussapogenin)*, $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_4$. 500 g feingepulverte Schalen von Seifennüssen wurden 2mal mit 2 l 95%ig. A. ausgezogen, eingedampft u. dann mit sd. 10%ig. HCl hydrolysiert (3 Stdn.). Rohausbeute 25—30 g. Farblose Krystalle F. 327—329° unter vorhergehendem Sintern (VAN DER HAAR 325—326°). — *Hederageninmonoacetat*, $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_5$, aus 5 g Sapogenin mit 200 cem Eg. (Rückfluß, 1½ Stdn.). Aus CH_3OH Nadelrosetten, die ca. 1 Mol. H_2O enthalten; ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Bzl., Erweichen bei 240°, glasig bei ca. 260°, vollständig geschm. erst bei 270—275°. (Monoacetylderiv. von VAN DER HAAR u. TAMBURELLO hat F. 156°). — *Hederagenindiacetat*, $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_6$, aus 5 g Hederagenin u. 50 cem Acetanhydrid (Rückfluß, 45 Min.). Plättchen oder Nadeln aus CH_3OH ohne scharfen F., glasig bei 150—156°, fl. bei 170—175°, ll. in organ. Lösungsm. Hier u. da wasserfrei, meist Krystallwassergehalt zwischen 0,5 u. 1,5 Mol. — *Hederagenindibenzoat*, $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_6$, Plättchen aus A., F. 290—291°. — *Hederagenin-di-o-brombenzoat*, $\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{O}_6\text{Br}_2$, Nadeln u. Plättchen aus Essigester, glasig bei ca. 165°, F. 203—205°. — *Hederageninmethylester*, $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_4$, Nadeln aus CH_3OH mit 1 Mol. H_2O , F. 238 bis 240°. Gibt mit wss. KOCH_3 in Aceton Nadeln eines „Kaliumsalzes“ wahrscheinlich einer Mol.-Verb. — *Diacetat des Hederageninmethylesters*, $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{O}_6$, Nadeln u. Plättchen aus CH_3OH , F. 190—193°. — *Di-o-brombenzoat des Hederageninmethylesters*, $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{O}_6\text{Br}_2$, Nadeln aus A., F. 205—206°. (Journ. Biol. Chem. 63. 621—30.) BEHRL.

Walter A. Jacobs, *Sapogenine*. II. *Über die Struktur des Hederagenins*. (I. vgl. vorst. Ref.) Hederagenin gibt mit Thionylchlorid (vgl. dazu VAN DER HAAR u. TAMBURELLO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3148; C. 1922. I. 466) ein neutrales Sulfit, bei dem eine SO-Gruppe 2 OH-Gruppen verknüpft. Dies deutet auf die Nachbarschaft zweier OH-Gruppen, was durch die Darst. einer Acetonylverb. des Hederagenins bestätigt wurde. Bei Oxydation des Hederageninmethylesters mit KMnO_4 in Aceton entsteht eine Substanz $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_4$, die als *Hederagoninsäuremethylester* (hederagonic methyl ester) bezeichnet wird. Sie gibt ein Oxim, aber nicht die Rkk. der α -Oxyketone, so daß also die CO-Gruppe nicht bei der OH-

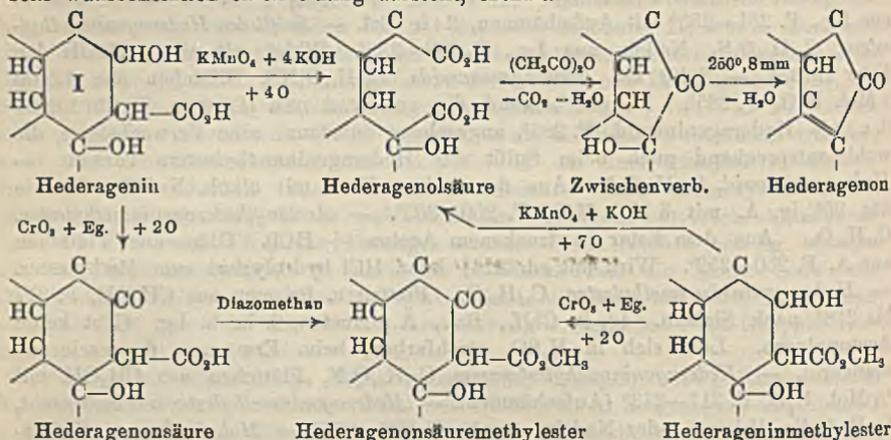
Gruppe liegen kann. Wird der MnO_2 -Nd. mit A. extrahiert, so läßt sich das K-Salz einer Mol.-Verb. des Hederageninmethylesters mit einer Säure $C_{32}H_{50}O_5$ erhalten. Die Mol.-Verb. ließ sich durch Abseheidung der Acetylverb. des Esters spalten, so daß die Säure zurückblieb. Nach der Methoxybest. ist die Methylestergruppe des Hederageninmethylesters intakt u. die Substanz ist als Monomethylester einer zweibas. Monoxyssäure, der *Hederaginsäure* (hederagic acid), aufzufassen. Letztere bildet auch einen Dimethylester u. eine Monoacylverb. Ihre Carboxylgruppe muß durch Oxydation einer endständigen CH_2OH -Gruppe entstanden sein. Aus dem Bisherigen schließt Vf., daß im Hederagenin die Konfiguration $-CH(OH)-CH(CH_2OH)-$ vorkommen muß.

Versuche. *Sulfit des Hederageninchlorids*, $C_{31}H_{47}O_4ClS$. Farblose Nadeln aus Lg., F. 251—253° mit Aufschäumen, ll. in Bzl. — *Sulfit des Hederageninmethylesters*, $C_{32}H_{50}O_5S$. Nadeln aus Lg., F. 238—239°. Bildet mit alkoh. NaOH den Ester zurück. — *Sulfit des Hederageninamids*, $C_{31}H_{49}O_4NS$, Blättchen aus A. mit 1 Mol. H_2O , F. 285°. Ist anscheinend die von VAN DER HAAR u. TAMBURELLO (l. c.) als Hederageninamid, F. 285°, angesehene Substanz: eine Verwechslung, die wohl entsprechend auch beim Sulfit des Hederageninmethylesters vorkam. — *Hederageninamid*, $C_{31}H_{51}O_3N$. Aus der vorigen Verb. mit alkoh. NaOH. Nadeln aus 95% ig. A. mit 3 Mol. H_2O , F. 300—303°. — *Acetylhederageninmethylester*, $C_{35}H_{50}O_6$. Aus dem Ester in trockenem Aceton (+ HCl). Glänzende Plättchen aus A. F. 250—252°. Wird mit sd. A. + konz. HCl hydrolysiert zum Methylester. — *Hederaginsäuremethylester*, $C_{32}H_{50}O_4$. Platten u. Prismen aus CH_3OH , F. 217 bis 218° nach Sintern. Ll. in Chlf., Bzl., Ä., Aceton, l. in h. Lg. Gibt keine Acetylverb. Löst sich in H_2SO_4 strohfarben, beim Erwärmen fluoreszierend orangerot. — *Hederaginmethylesteroxim*, $C_{32}H_{51}O_4N$, Plättchen aus CH_3OH mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , F. 211—213° (Aufschäumen). — *Hederaginmethylester-o-brombenzoat*, $C_{39}H_{55}O_6Br$, Prismen oder Nadeln aus A., F. 236—238°. — *Mol.-Verb. aus Hederageninmethylester und Hederaginsäuremonomethylester*, $C_{32}H_{52}O_4$, $C_{32}H_{50}O_5$. Nadeln aus verd. A., Erweichen bei 242°, F. von 249—255°. — *Hederaginsäuremonomethylester*, $C_{32}H_{50}O_5$. Reinigung über das Na-Salz. Platten aus h. CH_3OH mit 1 Mol. H_2O , F. 274—276°. In H_2SO_4 farblos, beim Erwärmen fluoreszierend orangerot. Bildet kein Oxim. — *Hederaginsäuredimethylester*, $C_{33}H_{52}O_6$, Plättchen aus A., F. 244—246°. — *Hederaginsäuredimethylester-o-brombenzoat*, $C_{40}H_{55}O_6Br$, Nadeln u. Blättchen aus CH_3OH , F. 194—197°. (Journ. Biol. Chem. 63. 631—40. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.)

BEHRLE.

A. W. van der Haar, *Untersuchungen über die Saponine und verwandte Körper. XIV. Weitere Strukturstudien an Hederagenin, und über dessen Beispiel sterischer Behinderung.* (XIII. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 548; C. 1924. II. 476.) Vf. bestätigte nach dem Tschugajew-Zerewitinowschen Verf. mit dem Grignardreagens die Ggw. von 3 OH-Gruppen im Hederagenin (I). Aus der Tatsache, daß bei I starke sterische Behinderung bei der Esterifizierung vorliegt — I wird einerseits von methylalkoh. HCl nicht verestert u. andererseits der Äthylester von I mit alkoh. KOH nicht verseift — schließt er, daß bei I die beiden OH-Gruppen in o-Stellung zum Carboxyl stehen. Wird I in wss. KOH mit $KMnO_4$ während mehrerer Wochen behandelt, so entsteht in 80% Ausbeute eine Monoxydicarbonsäure der Formel $C_{30}H_{48}O_2$, die als *Hederagenolsäure* bezeichnet wird. Sie wirkt stark hämolyt. u. schäumt stark beim Schütteln in W. (besonders das Na-Salz). Mit sd. Essigsäureanhydrid (Rückfluß) liefert sie unter CO_2 - u. H_2O -Abspaltung das cycl. Keton *Hederagenon*, $C_{29}H_{44}O_4$, F. 179—180° aus absol. A., gibt kein Semibazon, wird von KOH nicht angegriffen, addiert Brom, entfärbt sofort Permanganat. Die sekundäre Alkoholgruppe in I läßt sich nachweisen durch B. einer Ketomonocarbonsäure, der *Hederagenonsäure*, $C_{31}H_{48}O_4$, die ziemlich stark zur

Gallertbildung neigt. Deshalb wurde die Formel aus der Analyse des Methyl-esters $C_{32}H_{50}O_4$, F. 192° (vgl. den Hederageninsäuremethyl-ester des vorst. Ref.) er-mittelt, der sich (ebenfalls mit alkal. $KMnO_4$) aus Hederageninmethyl-ester gewinnen läßt. Mit HCl in $Eg.$ verliert die Hederagenonsäure 1 Mol. CO_2 . — Bei energ. Oxydation von I mit starker HNO_3 wurde *asymm. Dimethylbernsteinsäure*, F. 132° aus Essigester, erhalten, so daß also Hederagenin die Gruppierung $-C-C(CH_3)_2-C-C-$ u. sehr wahrscheinlich keine *i*-Propylgruppe besitzt. Aus den Rkk. des Hederagenons u. der Hederagenonsäure folgert Vf., teilweise frühere Ergebnisse bestätigend, zusammenfassend, daß Hederagenin eine sekundäre Alkoholgruppe, eine $-CH-CO_2H$ -Gruppe u. eine tertiäre Alkoholgruppe in der Vicinalstellung desselben Ringes, der sehr wahrscheinlich einen 6-Ring darstellt, enthält.



Versuche. *Hederagenonsäure*, $C_{30}H_{48}O_6$, F. ca. 230° im Rothschen App., unl. in Bzl. u. PAe., l. in Ä., A., Aceton. Sublimiert bei ca. 150° Badtemp. u. ca. 16 mm Druck, das amorphe Sublimat schm. bei etwa 130°. Die sauren Na- u. K-Salze sind wl. — Hederagenin, Hederagenonsäure u. Hederagenon geben die Fluoreszenzrk. mit Resorcin. — *Hederagenonsäure*, $C_{31}H_{48}O_4$, aus I mit CrO_3 in $Eg. + W.$, hierbei bildet sich wenig CO_2 , F. 292°. K-Salz, Nadelchen. Semicarbazon, $C_{32}H_{51}O_4N_3$, F. ca. 260°, meist aber amorph. — *Hederagenonsäuremethyl-ester*, $C_{32}H_{50}O_4$, aus der Säure oder dem Methyl-ester von I, mehrmals aus Aceton $+ W.$ umkristallisiert F. 192°, der F. hängt von der Art des Erhitzens ab u. kann auch bei 198° liegen. — *Hederagenonsäureäthyl-ester*, F. 182°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 740—57. Utrecht.) BEHRLE.

E. Biochemie.

E₂. Pflanzenchemie.

J. Marcusson, *Das Algenfett und seine Bedeutung für die Frage der Erdöl-bildung*. Die Unters. des Fettes der „Wasserblüte“ ergab die Eigenschaften eines Glyceridfettes, nicht Wachses, mit hohem Gehalt an freier Fettsäure. Die Fettstoffe nähern sich nach ihrem merklichen Gehalt an höheren Alkoholen sowie an stark ungesätt. Fettsäuren den Seetierölen. Wenn KRÄMER und SPILKER früher Wachse festgestellt haben, so liegt das daran, daß sie Faulschlamm untersucht haben, in dem die ungesätt. Fettsäuren zu festen Wachssäuren reduziert waren. Die Englersche u. die Krämer-Spilkersche Auffassung laufen auf dasselbe hinaus. ENGLER hat die Glyceridfette, KRÄMER u. SPILKER die aus den Fetten entstandenen Wachse zum Ausgang genommen. (Chem.-Ztg. 49. 455—56. Berlin-Dahlem.) JUNG.

L. Herboth, *Über den Glucosidgehalt des Waldmeisters (Asperula odorata)*. Vf. untersucht die Frage, weshalb das im Sommer gesammelte Kraut des *Waldmeisters* keinen oder nur schwachen Geruch aufweist. Die Versuchsanordnung war der von BOURQUELOT u. HÉRISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1545; C. 1920. III. 387) ähnlich. Im August gesammelte Pflanzen wurden von der Wurzel befreit u. mit 95%ig. A. extrahiert, eingedampft, mit Thymolwasser aufgenommen u. ein Teil davon der Einw. von „Hefepulver“ (nach BOURQUELOT) unterworfen; das opt. Verb. vor u. nach der Inversion ließ auf die Anwesenheit von Rohrzucker schließen, andere spaltbare Zucker hätten andere Resultate ergeben. Spaltung des Glucosids mit Emulsin ergab, daß das im August gesammelte Material nur den sechsten Teil des *Cumaringlucosids* enthält wie im Frühjahr gesammeltes. Nach Beendigung der Emulsineinw. wurde mit W. verd. u. die Hälfte der Fl. abdest. Aus dem Destillat wurde krystallisiertes *Cumarin* erhalten. Freies Cumarin ist durch den Geruch noch im Herbstkraut erkennbar, aber in so geringen Mengen vorhanden, daß es im Destillat durch Krystallisation nicht mehr nachgewiesen werden kann. (Arch. der Pharm. 263. 180—81. Göttingen, Univ.) ZANDER.

Marjorie Harriotte Carré, *Beziehungen zwischen Pektose und Pektin im Gewebe der Apfel*. (Vgl. Biochemical Journ. 16. 704; C. 1923. II. 1261.) Vf. widerlegt die Ansichten von TUTIN (Biochemical Journ. 17. 510; C. 1923. III. 1640) u. zeigt, daß *Pektose* (= Pektan oder *Protopektin*) vom *Pektin* verschieden ist. Durch mikroskop. u. chem. Unterss. wurde gefunden, daß im Gewebe der Äpfel ein unl. Pektinstoff ist, welcher durch Hydrolyse in das l. Pektin übergeht. (Biochemical Journ. 19. 257—65. London, Imp. Coll. of Science.) HESSE.

H. D. Poore, *Zitronenpektin*. Die fein zerteilten Schalen oder Abfälle werden mit angesäuertem W. erhitzt u. der Extrakt mit Kieselgur geklärt. Die bitteren Bestandteile werden aus dem gepulverten Pektin, welches aus konz. Lsgg. hergestellt wurde, mittels A. entfernt. Die Zus. von Zitronen-, Orangen- u. Apfelpektin ist ähnlich. Sie können nicht getrennt werden. (Journ. Franklin Inst. 199. 699.) BE.

Julius Zellner, *Studien über die chemischen Bestandteile heimischer Arzneipflanzen*. Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. Arch. der Pharm. 262. 381; C. 1924. II. 1929). — 4. *Pulmonaria officinalis* L. (Bearbeitet von Boris Getzow.) a) Der PAc.-Auszug ist eine dunkelgrüne, salbenartige M. SZ. 86,4, VZ. 149,4, unverseifte Stoffe 37,40%. Aus dem Rohfett wurden isoliert: *Stearinsäure*, *Palmitinsäure*, *Myristinsäure* u. nicht trennbare Harzsäuren. Aus dem unverseifbaren Anteil wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester *Cerylalkohol*, C₂₆H₅₄O, isoliert, F. 79°; *Acetylprod.*, Blättchen, F. 65°; *Benzoylprod.*, Nadeln aus PAe., F. 76—77°. Aus den Mutterlaugen wurde eine *Verb.* C₂₆H₅₄O isoliert, F. 72—73°; *Acetylprod.*, F. 59°; es ist jedoch zweifelhaft, ob ein Isomeres oder verunreinigter Cerylalkohol vorliegt. Aus den letzten Mutterlaugen wurde das Hessesche *Phytosterin*, C₂₈H₄₄O (aber nicht analysenrein), erhalten, F. 133° aus Aceton, Chf. u. PAe., zeigt die Phytosterinrk. nach LIEBERMANN u. HESSE-SALKOWSKI. — b) Der Ä.-Auszug enthielt hauptsächlich Harzkörper amorpher Natur. Durch energ. Behandlung mit alkoh. Lauge wurde ein verseifter u. ein unverseifbarer Anteil erhalten. Die Reinigung der Harzsäuren aus dem verseiften Anteil gelang nur teilweise; aus dem Unverseifbaren wurde durch oftmaliges Umlösen aus Bzl. u. Essigester ein Pulver erhalten, das sich über 210° zers. u. Harzrk. gab. — c) *Phlobaphene* sind in nicht unerheblicher Menge vorhanden. — d) Aus dem wasserl. Anteil des A.-Auszuges wurden die *Gerbstoffe* mit Bleizucker u. Bleiessiglg. als braune, amorphe, hygroskop. M. gefällt; Kalischmelze der Gerbstoffe ergab Protocatechusäure. Das Filtrat der Pb-Niederschläge enthielt reichliche Mengen *Invertzucker*. Alkaloide waren nicht nachzuweisen. — e) Der Wasserauszug bot nichts Auffallendes. Die Angaben der Literatur, daß *Pulmonaria* viel Schleimstoffe enthält, konnten

nicht bestätigt werden. Die vorhandenen Polysaccharide liefern beim Säureabbau *Galaktose* bzw. *Galakturonsäure* (Schleimsäurebildung), sowie *Pentosen* (Furollrk.). Die chem. Unters. hat keine Anhaltspunkte für eine etwaige pharmazeut. Verwendbarkeit geliefert; die der Pflanze zugeschriebenen Heilkräfte müssen daher als illusor. bezeichnet werden.

5. *Menyanthes trifoliata* L. (Bearbeitet von **Rebekka Chajes**.) a) Der PAe.-Auszug bildet eine tiefgrüne fadenziehende M. Das Rohfett hat SZ. 51,2, VZ. 146,5—147,2; unverseifbare Stoffe: 24,54%. Aus dem Verseifen wurden isoliert: Palmitinsäure, Phosphorsäure, *Cholin*, eine *Verb.* vom F. 144° (Acetylprod. F. 61°), Cerylalkohol, *Phytosterin*, $C_{28}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{40}O$, (F. 162°) (vergl. LENDRICH, Arch. der Pharm. 230. 38 [1892]); die Mutterlaugen vom Phytosterin ergaben beim Eindampfen eine orangefarbene M., die Karotenk. (Schwarzblaufärbung mit konz. H_2SO_4) gab. — b) Der Ä.-Auszug lieferte bei der Verseifung amorphe Harzsäuren, die starke Cholesterlk. gaben. — c) Der in W. l. Anteil des ursprünglichen A.-Auszuges lieferte beim Ausschütteln mit Ä. den Bitterstoff, *Menyanthin* (die Hauptmenge davon wurde jedoch aus dem Ausgangsmaterial durch Extraktion mit sd. W. gewonnen), gelbe amorphe, zähe M., die im Exsiccator glasig eintrocknet; Hydrolyse mit 3%ig. H_2SO_4 im CO_2 -Strom ergab das flüchtige Aglucon (*Menyanthol*), gelbe Fl., besitzt Aldehydeigenschaften, Zus. entspricht annähernd der Formel $(C_6H_{10}O)_n$; entweder handelt es sich um einen ungesätt. aliph. Aldehyd oder eine alicycl. Verb. mit längerer Seitenkette. Oxydation mit $KMnO_4$ ergab eine *Säure*, F. 46°. Als Zuckerkomponente des Menyanthins kommt außer Glucose, falls dieses überhaupt vorhanden ist, noch ein anderes Monosaccharid in Frage, wahrscheinlich *Fructose*. — d) Aus dem in W. l. Anteil des A.-Auszuges wurden nach dem Ausschütteln mit Ä. die *Gerbstoffe* mittels der Pb-Salze abgeschieden; die Kalischmelze der Gerbstoffe ergab Brenzcatechin. Die von den Gerbstoffen befreite u. entbleite Lsg. enthielt Cholin u. Invertzucker. — e) Das mit A. erschöpfte Pflanzenmaterial gibt an h. W. reichliche Substanzmengen ab. Durch Hydrolyse wurden Galaktose u. *Mannose* gewonnen; Glucose u. Pentosen konnten nicht nachgewiesen werden. — Als Träger der physiolog. Wirksamkeit der Pflanze kommt ein amorphes Glucosid in Frage, wenigstens soweit es sich um die krautigen Teile (Stengel u. Blätter) der Pflanze handelt. Das kristallisierte bittere Glucosid der Wurzel (Meliatin) wurde nicht untersucht.

6. *Hypericum perforatum* L. (Bearbeitet von **Zenobius Porodko**.) I. Analyse der Stengel u. Blätter: a) Der PAe.-Auszug stellt eine schwarzgrüne salbenartige M. dar, SZ. 86,5—87,4, VZ. 210,5—211, Jodzahl 70,16—71,09. Das Rohfett wurde in einen unverseifbaren u. einen verseifbaren Anteil zerlegt. Ersterer ergab Cerylalkohol, das Hessische Phytosterin, die *Grenz-KW-stoffe* $C_{22}H_{38}$, F. 63° aus PAe., u. $C_{28}H_{44}$, feine Nadelchen aus Aceton u. PAe., Schuppen aus Essigester, F. 68°, sind zweifellos mit den von PÜRINGER (Monatshefte f. Chemie 44. 255; C. 1924. II. 677) u. ZELLNER (l. c.) gefundenen Paraffinen ident. Die früher angegebenen Formeln müssen auf Grund der jetzigen Best. der Mol.-Geww. geändert werden. Der verseifte Anteil wurde zerlegt in Stearinsäure, Palmitinsäure u. Myristinsäure; in den sauren Unterlaugen der ersten Fettsäureabscheidung wurden *Glycerin* u. Cholin nachgewiesen. — b) Der Ä.-Auszug lieferte neben Harzsäuren dieselben Stoffe wie der P-Ac.-Auszug. — c) Phlobaphene sind in mäßiger Menge vorhanden. — d) Gerbstoffe sind in erheblicher Menge vorhanden, sie gehören dem Protocatechutypus an. Das Filtrat der Gerbstofffällung ergab hauptsächlich Invertzucker. — e) Alkaloide sind nicht nachzuweisen; nur kleine Mengen von Cholin wurden gefunden. — f) Der Wasserauszug enthält beträchtliche Mengen von Kohlenhydraten pektinartiger Natur, die bei der Hydrolyse Galaktose u. Pentosen ergaben. — II. Analyse der Blüten: Es wurden gefunden: die beiden früher erwähnten KW-stoffe, Ceryl-

alkohol, kleine Mengen Phytosterin u. Fettsäuren, zwei Farbstoffe, die bereits untersucht sind, Invertzucker, Phlobaphene, Gerbstoffe u. ein Teil der Stoffe, die im PAe.-Auszug der Blätter gefunden waren. Die Blüten sind recht gerbstoffreich (12,4% der Trockensubstanz). — III. Analyse der Früchte: Der PAe.-Auszug gab an unverseiften Stoffen Cerylalkohol u. die beiden Paraffine vom F. 63° u. F. 68°. Die Fettsäuren sind von denen der Stengel u. Blätter wesentlich verschieden; Jodzahl 139; wahrscheinlich Gemisch von *Ölsäure* u. *Linolsäure*; dementsprechend zeigt sich das Öl der Samen als halbtrocknendes Öl. Im A.-Auszug fanden sich Phlobaphene u. Gerbstoffe wie bei den anderen Pflanzenteilen, daneben auch Invertzucker. Die Polysaccharide aus dem Wasserextrakt lieferten bei der Hydrolyse Galaktose, Mannose u. Pentosen. — IV. Das äth. Öl: Sämtliche Teile der Pflanze enthalten ein äth. Öl, freilich nur in geringer Menge, das durch Dest. mit gespanntem Wasserdampf gewonnen wurde. Ausbeute 0,065%; D_{20}^{20} 0,8778, $[\alpha]_D^{20} = +25,95^\circ$, $n_D^{20} = +1,4856$. Das Öl besteht hauptsächlich aus *Terpenen*. Bei der Prüfung auf Ester wurde eine Säure, wahrscheinlich *i-Valeriansäure*, erhalten; die alkoh. Komponente konnte nicht gefaßt werden. Aldehyde u. Ketone sind nicht in nennenswerter Menge vorhanden. Weitere Fraktionierung ergab folgende Fraktionen: 1. Kp.₂₅ 51—55°, D_{15}^{15} 0,7873, $n_D^{20} = 1,4605$, olephin. Terpen, die leichte Oxydierbarkeit erinnert an *Ocimen*. 2. Kp.₂₅ 55—58°, D_{15}^{15} 0,8263, $n_D^{20} = 1,4681$, ist vielleicht *Myrcen*, ergab nach der Dest. über Na ein hydriertes Prod. $C_{10}H_{18}$. 3. Kp.₂₅ 58—61°, D_{15}^{15} 0,8648, $n_D^{20} = 1,4693$, enthält *d-Pinen*, gibt mit Amylnitrit u. Eg. (+ HCl) *Pinenbisnitroschlorid*, Nadeln aus Chlf., F. 102°; dieses gibt mit alkoh. Piperidinlg. *Pinennitrolpiperidin*, F. 118—119° aus PAe. 4. Kp.₂₅ 150—160°, ergab bei weiterer Fraktionierung (Kp.₂₅ 156—162°), *Cadinen*, D_{15}^{15} 0,9095, $n_D^{20} = 1,5056$ u. *Gurjunen*. 5. Kp.₂₅ 162—170°, D_{15}^{15} 0,9252, $n_D^{20} = 1,5115$, wahrscheinlich *Aromadendren*. — Die medicin. Wirksamkeit der Pflanze kann nur auf ihrem Gehalt an äth. Öl beruhen; eine gewisse pharmakolog. Bedeutung dürfte auch den reichlich vorhandenen Tamoiden zuzusprechen sein. Der rote Farbstoff (Johannisblut) hat keinerlei medicin. Bedeutung. (Arch. der Pharm. 263. 161—79.) ZANDER.

E. Predo, *Untersuchung einiger Arten mexikanischer Agaven*. Vf. gewinnt durch Pressen den Zellsaft, den er wie den Preßrückstand untersucht. In dem Saft bestimmte er die D., den Extrakt, den reduzierenden u. den nicht reduzierenden Zucker u. den Gehalt an Gummi. Im Preßrückstand besonders die Ausbeute an Fasersubstanz. Die höchste u. beste Ausbeute lieferte „Henequén“ mit 45,10%, die geringste „Maguey Cenizo“ mit 26,05%. „Maguey Pitzometl“ lieferte zwar prozentual den höchsten Preßrückstand, aber zu kurze Faser. — Der höchste Gummigehalt fand sich mit 7,46% u. 7,62% in „Maguey Cimarron“ u. „Maguey Pitzometl“, worauf auch deren heilkräftige Wrkg. beruht. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 213—14.) HAASE.

E₄. Tierchemie.

E. F. Armstrong und **T. P. Hilditch**, *Über die Konstitution natürlicher ungesättigter Fettsäuren*. II. *Über einige in einem Waltran aus Südgeorgien enthaltene Säuren*. (I. vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 43; C. 1925. I. 1586.) Vf. haben die ungesätt. Säuren eines *Waltrans* aus Südgeorgien eingehend untersucht u. besonders die Konst. der Säuren C_{14} , C_{18} u. C_{18} mit einer Doppelbindung so weit wie möglich festgestellt. Der Tran war farblos, von schwachem Geruch u. enthielt weniger als 0,1% freie Säuren. Er wurde verseift, die Säuren in die Methylster (besser als Äthylester) übergeführt u. diese unter 3—5 mm zunächst so weit dest., bis die Ester der Säuren C_{18} übergegangen waren. Das Destillat wurde sodann in die Fraktionen der C_{14} , C_{18} u. C_{18} -Reihe zerlegt, diese verseift, die Säuren mittels der Pb-Salze in gesätt. u. ungesätt. getrennt (vgl. 1. Mitt.), wieder verestert

u. die Ester fraktioniert. Die weitere Unters. der Ester geschah nach der in der 1. Mitt. beschriebenen Oxydationsmethode. — *Myristolsäuren*, $C_{14}H_{26}O_2$. Von ihnen enthielt der Tran nur 1—1,5%. Der zur Unters. gelangte Methylester vom Kp_{3-5} 125—130° war mit ca. 20% Myristinsäuremethylester verunreinigt u. lieferte bei der Oxydation *Azelainsäure* u. zwei einbas. Säuren, hauptsächlich *n-Valeriansäure*, daneben etwas *n-Hexan-* oder *Heptansäure*. Hauptbestandteil der Myristolsäuren war demnach $\Delta^{9,10}$ -*Tetradecensäure*, $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$, daneben fand sich sehr wenig $\Delta^{7,8}$ - oder $\Delta^{8,9}$ -*Tetradecensäure*. — *Palmitolsäure*, $C_{16}H_{30}O_2$. Da diese zu 12—15%, u. zwar nur in einer Form, im Tran enthalten war, war sie leicht rein zu erhalten. Sie war bei Zimmertemp. fl., der *Methylester*, $C_{17}H_{32}O_2$, hatte Kp_{3-5} 140—141°, gab bei der Hydrierung *Palmitinsäuremethylester* u. bei der Oxydation *Azelainsäure* u. *n-Heptansäure*. Bei der Oxydation der Säure selbst mit alkal. $KMnO_4$ entstand *Dioxyalmitinsäure*, F. 124—125°, sie war also eine $\Delta^{9,10}$ -*Hexadecensäure*, $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. — *Ölsäuren*, $C_{18}H_{34}O_2$. Bei der Oxydation der Methylester wurden je zwei Di- u. Monocarbonsäuren erhalten, nämlich *Azelainsäure* u. sehr wenig einer Säure von etwas höherem Äquivalent (vielleicht *Nonamethyldicarbonsäure*) einerseits, *n-Nonansäure* u. wahrscheinlich *n-Heptansäure* andererseits. Die Oxydation der beiden Ölsäurefraktionen selbst ergab *Dioxytearinsäure*, F. 130°, u. eine *isomere Dioxytearinsäure*, F. 125—126°. Die Ölsäuren bestanden zu mindestens 95% aus gewöhnlicher Ölsäure, also $\Delta^{9,10}$ -*Octadecensäure*, der Rest war eine *isomere Säure*, wahrscheinlich $\Delta^{11,12}$ -*Octadecensäure*, $CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. — Ungesätt. Säuren der C_{30} - u. C_{32} -Reihe. Ihre Methylester wurden durch weiteres Fraktionieren des Rückstandes nach Übergang der Ester der C_{18} -Säuren (vgl. oben) erhalten, jedoch unter beträchtlichem Verlust infolge Polymerisation. Hydrierung dieser Ester lieferte *Arachinsäure* bzw. *Behensäure*. Oxydation der Ester der C_{30} -Reihe ergab wenig *Azelainsäure* u. mehr einer höheren Dicarbonsäure, vielleicht *Nonamethyldicarbonsäure*, die bei den Estern der C_{32} -Reihe das Hauptoxydationsprod. bildete. Dicarbonsäuren von niederem Mol.-Gew. wurden in keinem Fall erhalten. Bei diesen Säuren liegt demnach die erste Doppelbindung nicht vor $\Delta^{9,10}$ bzw. $\Delta^{11,12}$, u. da ihr ungesätt. Charakter 4—5 Doppelbindungen entspricht, so ist es möglich, daß sie konjugierte Systeme von Doppelbindungen oder auch dreifache Bindungen bzw. beides enthalten. — Die Säuren C_{14} , C_{16} u. C_{18} gehören denen vom „halbtrocknenden“ Typus an. Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an der Säure C_{16} . Die Säuren C_{20} u. C_{22} erscheinen als eine besondere Klasse, ausgezeichnet durch das Fehlen jeder Spur gesätt. Säuren u. den stark ungesätt. Charakter. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 180—89. Warrington, CROSSFIELD Lab.)

LINDENBAUM.

Hubert Erlin Tunnicliffe, *Glutathion. Vorkommen und quantitative Bestimmung von Glutathion in Geweben.* (Vgl. HOPKINS, Biochemical Journ. 15. 286; C. 1921. III. 485.) Untersucht wurden Hefe sowie Muskel und Leber von Ratten. Die Gesamtmenge der l.—SH-Gruppen bestimmt durch Titration mit n/100 Jodlg. gehört dem *Glutathion* an: Cystin oder Cystein wurden dabei nicht gefunden. Der Vergleich von Gesamt-S u. als —SH gebundenem S ergab, daß fast das gesamte *Glutathion* in der reduzierten Form vorhanden ist. Es wurden gefunden: in Hefe 0,15—0,22%, im Muskel 0,03—0,04%, in der Leber der Ratte 0,16—0,21%, in Kaninchenleber 0,22—0,35% *Glutathion*. (Biochemical Journ. 19. 194—98.) HESSE.

Hubert Erlin Tunnicliffe, *Glutathion. Die Beziehung zwischen den Geweben und dem oxydierten Dipeptid.* (Vgl. vorst. Ref. u. DIXON u. TUNNICLIFFE, Proc. Royal Soc. London. Serie B. 94. 266; C. 1923. III. 610.) Bei $pH = 6,0, 7,6$ und $8,0$ ist unabhängig von der Natur des Puffergemisches die durch den Muskel reduzierte Menge *Glutathion* gleich groß. Bei Verwendung von Metylenblau als H_2 -Acceptor entspricht die Menge des reduzierten Metylenblau genau der Menge von

reduziertem Glutathion. — Ölsäure wird in Ggw. von reduziertem Glutathion besonders leicht oxydiert, wobei gleichzeitig das Glutathion oxydiert wird. Es wird gezeigt, daß Ölsäure selbst nicht das oxydierte Glutathion zu reduzieren vermag. (Biochemical Journ. 19. 199—206.) HESSE.

I. Kablukow und E. Hirschberg, *Über die Zusammensetzung des Bienenwachses*. Vff. isolierten aus dem Bienenwachs (aus der in k. CH₃OH ll. Fraktion) eine Säure, die anscheinend mit *Margarinsäure* ident. ist; ihr F. 58°, F. ihres Amides liegt bei 98—98,5°, die Analyse ergab die Formel Ag · C₁₇H₃₃O₂. Daneben enthielt das Wachs *Cerotinsäure* (F. 77—78°) u. *Melissinsäure*, die schon von MARIE (Ann. de Chimie [7] 7. 206; C. 96. I. 642) aufgefunden wurden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1918. 771—76.) BIKERMAN.

E₅. Tierphysiologie.

P. Lasarew, *Über die Theorie der Muskelkontraktion*. Es werden ganz allgemein gehaltene Formeln für die Kontraktion bei verschiedenen Erregungsweisen u. für das Verhältnis der Muskelleistung bei konstanter Belastung bzw. konstanter Länge abgeleitet. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 215—22.) BIKERMAN.

D. Lo Monaco, V. Nazari und A. Romolotti, *Die Milchsekretion bei ertragreichen Kühen und die subcutane Injektion von Saccharose*. Durch subcutane Injektion von Saccharose ließ sich die Milchsekretion um 6—7 Liter je Tag vergrößern. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 182—91. Rom.) GRIMME.

W. B. Cannon und S. W. Britton, *Studien über die Bedingungen für die Tätigkeit endokriner Drüsen*. XV. *Nachahmung der Nebennierensekretion durch Affekte*. (XIV. vgl. CANNON, LINTON u. LINTON, Amer. Journ. Physiol. 71. 153; C. 1925. I. 1092.) Um im Tierexperiment die Gemütsregung mit ihren Wrkgg. zu studieren, wurde bei Katzen die Stirnhirnrinde weitgehend zerstört, die Narkose schnell beendet. Es treten sogenannte „pseudoaffektive“ Reflexe, durch Reizung afferenter Nerven ausgelöst, auf, ein Zustand lebhafter, fluchtartiger Bewegungen mit fliegender Atmung, Zungenbewegung, dauernd oder anfallsweise. In den Pausen ist eine gewisse Steifigkeit vorhanden. Je mehr sie zunimmt, um so mehr schwinden die pseudoaffektiven Äußerungen. Der Zustand kann viele Stdn. andauern. — Der Adrenalinegehalt der Nebennieren wird geringer. Das ganz entnervte Herz des Tieres schlägt in Ruhe 222 mal, bei der Körperunruhe 252 mal pro Minute. Sind die Nebennieren entfernt oder eine entfernt, die andere entnervt worden, so nimmt die Pulsfrequenz des entnervten Herzens von 156 nur auf etwa 160—164 zu. — Bei Gemütsregung oder sonstiger Erregung wird also mehr Adrenalin als in Ruhe abgesondert. (Amer. Journ. Physiol. 72. 283—94. HARVARD Med. School.) MÜLLER.

E. Bulatao und W. B. Cannon, *Studien über die Bedingungen für die Tätigkeit endokriner Drüsen*. XVI. *Die Rolle des Nebennierenmarks bei pseudoaffektiver Hyperglykämie*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Der Blutzucker ist bei „pseudoaffektiver“ Erregung hoch, ohne sie nach Decerebrierung nur dann erhöht, wenn Unruhe vorherrscht. Nach Entfernung oder nervöser Ausschaltung der Nebennieren bleibt der Blutzuckerstand im Stadium der Erregung unverändert. Durchtrennung der Lebernerven steigert bei erhaltenen Nebennieren die Erregungshyperglykämie. Insulin setzt sie stets herab, auch bei starker Erregung u. bei intakter Hypophyse. — Die Verss. zeigen die Bedeutung der Nebennierensekretion für die Blutzuckerregulierung. (Amer. Journ. Physiol. 72. 295—313. HARVARD Med. School.) MÜLLER.

Carl F. Cori, *Insulin und Leberglykogen*. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 25. 1—33. — C. 1925. I. 254.) OPPENHEIMER.

M. L. Anson und A. E. Mirsky, *Über Hämochromogen und die Beziehung des Eiweiß zu den Eigenschaften des Hämoglobinmoleküls*. Im Gegensatz zur geltenden

Anschauung sucht Vf. zu zeigen, daß bei Entstehung von *Hämochromogen* (Hch) aus *Hämoglobin* (Hb) keine Trennung des Eiweißkomplexes *Globin* (Gl) u. des Fe-haltigen Komplexes (Häm) stattfindet, daß vielmehr Hch u. sein Oxydationsprod. *Hämatin* Gl enthalten. — Hch fällt durch Eiweißfällungsmittel, es ist nahe dem Neutralpunkt weniger l. als in Säure oder Alkali. Häm ist nur in Alkali l. u. nicht wie Hch fällbar. — In einer Lsg. von *Hämin*krystallen in verd. NaOH mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entsteht reduziertes Häm, durch Zusatz von Gl daraus Hch. Statt Gl kann man auch andere Eiweißkörper, Aminosäuren, Amine, NH_3 , N_2H_4 , Pyridin, Nikotin, Pyrrol u. andere N-haltigen Basen nehmen. Es entsteht künstliches Hch mit ähnlichen Eigenschaften, aber etwas anderer Lage der Streifen, so bei Nikotin 3,5 Ångströmeinheiten (Å), bei Glykokoll 21,5 Å mehr nach Blau u. bei den CO-Verbb. für Nikotin 16 Å, für Glykokoll 7 Å nach Rot. — In jedem Hch besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Fe-Pyrrolkomplex (Häm) mit dem N-haltigen Komplex zusammen gegenüber Hch. Fügt man zu einer Lsg. von Gl-Hch Häm hinzu, so nimmt die Konz. an Gl-Hch zu. Es wird ein Gleichgewicht angenommen: $\text{Hb} = \text{Gl} + \text{Häm} \rightleftharpoons \text{Gl-Hch}$. Allerdings scheint ein Zwischenprod. zwischen Häm u. dem üblichen Hch zu existieren. Je nach der Menge des zu einer Lsg. von einem Hch zugesetzten Eiweiß (Eieralbumin) liegen die Streifen verschieden. Auch die Löslichkeit ist je nach der Modifikation der Vereinigung von Häm u. Gl verschieden. Mit steigender Menge von Gl nimmt die Löslichkeit zu. — Aus Pyridin u. Häm entsteht ein Hch, das O_2 reversibel bindet, aber nur in saurer Lsg. (wie bei Neutralität Hb). CO vertreibt den O_2 nicht in neutraler, aber leicht in saurer Lsg. aus diesem Hch. — So scheint auch die spezif. verschieden starke Affinität des Hb verschiedener Tiere für O_2 u. CO von dem Eiweißbestandteil abzuhängen. (Hb des Kaninchens hat 150mal so hohe CO-Affinität, des Schafes 250mal so hohe wie gegen O_2 .) Ferner hängt die Lage der Absorptionsstreifen von ihm ab: Das α -Band von CO-Hb beim Schaf liegt 5 Å mehr zum Blau als beim Kaninchen. Doch ist die Lage der Streifen bei CO-Hch von Schaf u. Kaninchen genau die gleiche. Im Hch-Komplex hört der Einfluß des Globinanteils auf. — Der Temp.-Koeffizient für die Rk. von Hb u. O oder CO ist etwa 4 beim Schaf, von Hch u. CO 1,2. — Die CO-Dissoziationskurve von Rinder-Hch ist eine Hyperbel. $[\text{Hch}] \cdot [\text{CO}] : [\text{HchCO}] = K = 0,031 \text{ mm}$ bei $37,5^\circ$ entsprechend dem Massengesetz u. der Rk. zwischen Hb u. CO. (Journ. of Physiol. 60. 50—63. Cambridge.)

MÜLLER.

M. L. Anson und A. E. Mirsky, *Über die Vereinigung von Stickoxyd mit Hämoglobin*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von NO mit HbO_2 oder HbCO entsteht zunächst Met-Hb. In saurer Lsg. sieht man die Streifen des sauren Met-Hb, dann die eines Prod., das nicht dem aus alkal. Met-Hb mit NO gleicht. Das gleiche Prod. entsteht, wenn man die alkal. Lsg. ansäuert. — Met-Hb ist bei $p_{[\text{H}]}$ 9 in der alkal., bei $p_{[\text{H}]}$ 8 in der sauren Form in Lsg. vorhanden. Met-Hb ist eine schwache Säure mit einer Dissoziationskonstante von etwa $10^{-8,5}$. — NO-Met-Hb scheint auch ein Indicator, wie Met-Hb, zu sein mit Umschlagspunkt bei $p_{[\text{H}]}$ 5,6. Es ist eine 1000-fach stärkere Säure als Met-Hb. — NO verbindet sich mit nichtionisiertem Met-Hb zu nichtionisiertem NO-Met-Hb, das mit steigendem $p_{[\text{H}]}$ an Dissoziation zunimmt. Die H-Ionenkonz. beeinflußt also die B. von NO-Met-Hb u. die Affinität für NO. In alkal. Medium kann NO aus der Met-Hb-Lsg. nicht, in saurem leicht ausgepumpt werden. — Die Affinität von alkal. Met-Hb zu NO ist viel größer als von Hb zu CO, die von saurem Met-Hb zu NO kleiner als von Hb zu O_2 . (Journ. of Physiol. 60. 100—2. Cambridge.)

MÜLLER.

Meyer Bodansky und Henry C. Hartman, *Die Wirkung von Germaniumdioxid bei experimenteller Anämie mit Beobachtungen über Nierenschädigungen durch dieses Mittel*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 63. 239; C. 1925. I. 2632.) Bei durch Methyl-

phenylhydrazin oder *Di-i-propylhydrazin* anäm. gemachten Hunden wirken subcutane Injektionen von GeO_2 nicht blutbildend, ebensowenig bei n. Hunden u. Kaninchen. An den Glomerulis der Nieren wurden schwere Schädigungen gefunden. (Journ. Metabol. Res. 4. 515—23. 1923. Ithaka, Galveston.) MÜLLER.

Georg Scheff, *Über den aus normalem Menschenharn durch Behandlung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd rein darstellbaren roten Farbstoff*. Vf. stellt den von P. HARI (Biochem. Ztschr. 117. 41; C. 1921. III. 357.) aus normalem Menschenharn mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd* in der Wärme erhaltenen roten Farbstoff nach einem neuen Verf. her. — Auf ein Drittel eingedampfter Harn wird mit Tierkohle geschüttelt, das Filtrat eingedampft, mit A. aufgenommen, mit dem salzsauren Aldehydreagens versetzt, mit Na_2CO_3 fast neutralisiert u. mit W. ausgefällt. (Biochem. Ztschr. 158. 167—69.) LOHMANN.

Georg Scheff, *Quantitative Bestimmung des aus normalem Menschenharn durch Behandlung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd erzeugten roten Farbstoffes in der 24-stündigen Harnmenge*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur quantitativen, photometr. Best. des aus Harn mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd* erhaltenen roten Farbstoffes werden je 3 cem Harn in 2 Proben im Wasserbad erwärmt, die eine mit dem salzsauren Reagens, die andere mit HCl von entsprechender Konz. versetzt, das 7- bis 2,5-fache Vol. A. zugegeben, abgekühlt u. mit Na_2CO_3 fast neutralisiert. Die Extinktion der Lsgg. wird im Grün bei 532,2 $\mu\mu$ gemessen. — Der das rote Kondensationsprod. liefernde Harnbestandteil scheint ein Eiweißabkömmling zu sein, da er besonders reichlich nach Fleischkost im Harn auftritt. Die absol. Menge des Farbstoffs im 24-std. Harn schwankt zwischen 35 u. 90 mg. (Biochem. Ztschr. 158. 170—75. Budapest, Univ.) LOHMANN.

S. La Mendola, *Die Cerebrallipoide unter dem Einfluß von Cocain und von Cocain neben Schlafmitteln*. Die mit Hunden ausgeführten Verss. ergaben, daß kein merkl. Unterschied in der $\%$ ig. Zus. der Cerebrallipoide besteht nach Behandlung mit Cocain allein oder zusammen mit anderen Schlafmitteln. Auch gegenüber unbehandelten Tieren macht sich kein Unterschied bemerkbar. Cocain verändert auch qualitativ die n. Lipoide nicht. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 122—28; 129—30. Palermo.) GRIMME.

J. Mellanby, *Der Mechanismus der Pankreasverdauung. Die Funktion von Sekretin*. Pankreassaft nach Vagusreiz ist spärlich, reich an Eiweiß u. Fermenten. Pankreassaft nach Sekretineinspritzung ist reichlich, arm an Eiweiß u. Fermenten. Atropin wirkt nicht auf Sekretin. — Bei Katzen liefert intravenöse Sekretininjektion einen Pankreassaft mit konstanter NaHCO_3 -Menge = 0,14 n, mit fortschreitender Sekretion abnehmendem Gehalt an Amylase, Lipase, Trypsinogen. Bei Vagusreiz findet man diese Abnahme nicht. — Nach Vagusausschaltung, operativ oder durch Atropin, nehmen die Fermente ab, nicht die Sekret- u. NaHCO_3 -Menge. — Der Vagus scheint die B. der Fermente, Sekretin die NaHCO_3 -Menge zu beeinflussen. (Journ. of Physiol. 60. 85—91. London.) MÜLLER.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie*. (Januar bis März 1925.) (Zentralblatt f. inn. Med. 46. 481—502. Bonn.) PFLÜCKE.

Umberto Daga, *Kann die Gewöhnung an Arsen in Zweifelsfällen gemessen werden?* Tierverss. mit Hunden ergaben, daß man mit Leichtigkeit eine As-Gewöhnung durch Einnehmen oder durch hypoderm. Einverleibung bewerkstelligen kann. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 173—76; 177—81. Cagliari.) GRIMME.

W. Fischer, *Die afrikanische Schlafkrankheit (Trypanosomiasis hum.) und ihre Bekämpfung unter besonderer Berücksichtigung der Deutschen Schlafkrankheitsexpedition 1921—1924*. (Münch. med. Wchschr. 72. 684—87. Kiel.) PFLÜCKE.

J. Barcroft, C. D. Murray, D. Orahovats, J. Sands und B. Weiss, *Der Einfluß der Milz auf die Kohlenoxydvergiftung*. (Journ. of Physiol. 59. XXXVII;

C. 1925. I. 2321.) Bei konstanter CO-Spannung starben in einem CO-Luftgemisch die Meerschweinchen schneller, denen die Milz exstirpiert war, als n. oder solche Tiere, bei denen ein Stück Netz oder ein Uterushorn entfernt war. Dieser Unterschied besteht nicht bei HCN. — Blutverlust infolge der Milzexstirpation ist nicht die Ursache der Differenz. Die %ig. Sättigung des Blutes mit CO war bei allen Tieren ziemlich die gleiche. — Da die Milz sich bei bedrohlichen CO-Spannungen kontrahiert u. eine nicht mit CO gesätt. Menge Blutes in der Gesamtkreislauf wirft, scheint diese die Ursache der längeren Lebensdauer bei vorhandener Milz zu sein. (Journ. of Physiol. 60. 79—84. Cambridge.) MÜLLER.

Wilh. Hartmann, *Reizgifte in Wässern aus Granattrichtern*. Wässer, die aus Granattrichtern stammten u. zu Vergiftungen Veranlassung gegeben hatten, zeigten hohen Gehalt an Cl u. organ. Substanz. Mit Dichloraceton versetztes W. ergab einen ähnlichen Rückstand wie die Proben. (Chem.-Ztg. 49. 473. Erlangen.) JU.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Quintino Mingoia, *Über einige medizinische Extrakte*. Bericht über eingehende Unters. von wss. Rhabarberextrakt (*Rheum officinale*), Ratanhiatrockenextrakt (*Krameria triandra*) u. äther. Cubebenextrakt (*Cubeba officinalis*), alle dargestellt nach dem offiziellen Arzneibuche. Das Verh. gegen Lösungsm. u. Fallungsreagenzien, die Best. der wertbestimmenden Inhaltsstoffe ist tabellar. mitgeteilt. (Annali Chim. Appl. 15. 95—116. Pavia.) GRIMME.

Bruno Tesch, *Über Blausäure-Durchgasungen und über Reizstoff-Zusätze zur Blausäure*. Die Anwendung von Reizstoffen ist wegen deren schädlichen Wrkgg. auf Lagerwaren, besonders auf Nahrungsmittel nicht immer möglich. Ein besonderer vorwarnender Reizstoff für HCN mit gleichem oder höherem Diffusionsvermögen ist wegen des kleinen Mol.-Gew. von HCN so gut wie unauffindbar. Ungeeignete Reizstoffe täuschen eine nicht vorhandene Sicherheit vor. HCN mit Reizstoffzusatz ist daher ebenso vorsichtig anzuwenden wie HCN allein. (Desinfektion 10. 45—48. Hamburg.) GROSZFELD.

Chemische Fabrik „Norgine“ Dr. Victor Stein, Aussig a. E., und Wilhelm Wiechowski, Prag, *Gewinnung von Digitalisglucosiden*. (D. B. P. 414129 Kl. 12 o vom 2/7. 1920, ausg. 23/5. 1925. — C. 1924. I. 2449 [Oe. P. 92913].) SCHOTTL.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: Hans Hahl, Elberfeld, *Herstellung eines Natrium-Wismutkomplexsalzes der Nitrilotriessigsäure (Triglykolamidsäure)*. Man mischt Nitrilotriessigsäure mit Na_2CO_3 , W. u. $\text{BiO}(\text{OH})$ u. erhitzt das Gemisch bis zur völligen Lsg. Die alkal. Fl. wird filtriert, mit Nitrilotriessigsäure neutralisiert u. zur Trockne eingedampft. — Die *Na-Bi-Komplexverb.* der Nitrilotriessigsäure, $[\text{N}:(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{COO})_3\text{Bi}]$, weißes amorphes Pulver mit 20% Bi, in W. mit neutraler Rk. l., findet als *Antitileticum* therapeut. Verwendung. (A. P. 1536711 vom 17/10. 1924, ausg. 5/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: Hans Hahl und Walter Kropp, Elberfeld, *Herstellung eines Magnesium-Vanadiumkomplexsalzes der Nitrilotriessigsäure (Triglykolamidsäure)*. Nitrilotriessigsäure wird mit MgO , W. u. Vanadinoxyd, V_2O_5 , einige Stdn. erhitzt, die Lsg. filtriert u. das Filtriert zur Trockne verdampft. — Die so erhaltene *Mg-V-Komplexverb.* der Nitrilotriessigsäure, $[\text{N}:(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Mg} \cdot (\text{CH}_2\text{COO})_3\text{V}]$, bräunliches, amorphes Pulver, in W. mit gelber, bald nach Grün umschlagender Farbe l.; die wss. haltbare Lsg. wird durch Mineralsäuren blau gefärbt, findet als *Antitileticum* therapeut. Verwendung

(hierzu vgl. auch A. P. 1517003; C. 1925. I. 1105). (A. P. 1537441 vom 24/1. 1925, ausg. 12/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

E. R. Squibb & Sons, New York, übert. von: Ferdinand William Nitardy, Brooklyn, New York, V. St. A., *Herstellung eines Zahnreinigungsmittels*. Man vermischt nahezu wasserfreies $Mg(OH)_2$ mit Glycerin. — Z. B. wird eine in üblicher Weise gewonnene wss. Suspension von $Mg(OH)_2$ so weit vom W. befreit, daß die M. nur noch 86% W. enthält, diese hierauf mit Glycerin versetzt u. in offenen Schalen eingedampft, bis das W. nahezu entfernt ist. Die dicke, pastenförmige M. von Fettkonsistenz besteht aus einer ca. 15% $Mg(OH)_2$ enthaltenden Glycerinsuspension. Diese kann mit anderen Bestandteilen von Zahnreinigungsmitteln, wie gefällttem $CaCO_3$, geschmacksverbessernden u. antisept. wirkenden Stoffen, sowie mehr Glycerin versetzt werden. Das Glycerin kann mit Verdickungsmitteln, wie Gelatine oder Tragantgummi gemischt werden. Durch den Zusatz von Glycerin wird eine Erhärtung u. Unwirksamwerden des $Mg(OH)_2$ verhindert. (A. P. 1536305 vom 13/11. 1923, ausg. 5/5. 1925. E. P. 224891 vom 11/11. 1924, ausg. 14/1. 1925. A. Prior. 13/11. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Gabriel Neyret und Auguste Guichard, Frankreich, *Zur Erhaltung künstlicher Zähne oder Gebisse geeignetes Pulver*, bestehend aus Bimsstein, Salicylsäure u. Sapo medicinalis. (F. P. 585218 vom 3/11. 1923, ausg. 23/2. 1925.) KÜHLING.

Technical Products Corporation, New Jersey, übert. von: Otto Lowy, Newark, New Jersey, V. St. A., *Zur Händedesinfektion dienendes Prophylacticum*. Harte, weiche, fl. oder pastenförmige Seife wird mit $\frac{1}{2}$ —5% ihres Gewichtes an Diaminodioxyarsenobenzol oder deren Salzen mit HCl bezw. NaOH versetzt. — Zweckmäßig verwendet man teilweise oder ganz oxydierte Deriv. des Diaminodioxyarsenobenzols, die für Injektionszwecke zu tox. sind, jedoch äußerlich angewendet sehr starke spirochaetische Wrkkg. aufweisen. Man mischt die beiden Komponenten innig miteinander. Die Seife schützt gleichzeitig die As-Verbb. vor einer zu weitgehenden Oxydation, besonders an den Oberschichten des Gemisches. Andernfalls würden die weitgehend oxydierten Prodd. zu giftig u. zu reizend auf Schleimhäute oder andere empfindliche Stellen, die vor Ansteckung durch *Lues* oder *Gonorrhoe* geschützt werden sollen, wirken. — Anstatt die erwähnten As-Verbb. selbst zu benutzen, kann man diese zunächst gesunden Tieren injizieren, nach ca. 5 Min. den Tieren Blut entnehmen u. dieses mit in dest. W. gel. CH_3CO_2H koagulieren. Dieses Prod. wird in einer Menge von 1—10% der Seife zugesetzt. Eine Koagulierung des Blutes vor der Behandlung mit CH_3CO_2H kann durch Zusatz von K-Oxalat oder Na-Citrat verhindert werden. Ferner kann man auch gesunden Tieren sehr hohe Dosen der erwähnten As-Verbb. injizieren, das Blut entnehmen, koagulieren u. das Serum in einer Menge von 1—10% dem Träger zu setzen. Trotz geringerer Toxizität weisen diese Prodd. genügend hohe spirochätenabtötende Kraft auf. — Schließlich kann man auch gesunden, unbehandelten Tieren Blut entnehmen, dieses koagulieren u. das Serum mit den As-Verbb. vermischen u. dann zu der Seife geben. Gibt man zu den Gallerten oder Pasten außerdem noch $\frac{1}{10}$ —5% Argyrol, das mit den anderen Bestandteilen der Prodd. nicht reagiert, so wird gleichzeitig eine erhöhte abtötende Wrkg. auf *Gonokokken* erzielt. Die Prodd. sollen vorzugsweise den untersuchenden Arzt vor Ansteckung durch erkrankte Personen schützen. (A. P. 1536301 vom 30/8. 1920, ausg. 5/5. 1925.) SCH.

G. Analyse. Laboratorium.

Julius Obermiller, *Die Vorrichtung zur Verhinderung des Siedeverzugs*. Antwort an KRÖNER (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 697; C. 1924. II. 1959) u. HELLTHALER (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 887; C. 1925. I. 122.) Die Priorität des Gedankens

könnte nur SIWOLOBOFF zuerkannt werden. Vf. setzt die Vorzüge der von ihm gewählten Form u. Größe der „Siedeglocke“ auseinander. Die Entfernung von Fl. u. Nd. aus dem Hohlraum läßt sich leicht bewerkstelligen. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 491—92. M.-Gladbach.)

JUNG.

Thomas Robert Jacobs, *Bemerkung über das Schließen von Carius-Bombenröhren*. Statt, wie üblich, einen Glasstab an das offene Ende anzuschmelzen u. dann die Röhre dicht am Ende zu einer Capillare ausziehen, empfiehlt Vf., die Röhre am Ende soweit im Gebläse zu fallen zu lassen, bis nur noch eine capillare Öffnung vorhanden ist. Dann setzt man ein Glasrohr von derselben lichten Weite wie das Bombenrohr an u. zieht dann aus. Man erhält so leicht eine Capillare von wenigstens derselben Wandstärke wie das übrige Rohr. Der Glasverschleiß ist gering, man kann ein Rohr bei diesem Verf. 6—8mal zu Cariusbest. benutzen. (Chem. News 130. 328. Bangor [Nord Wales], Univ.) HERTER.

Ernst Wilke-Dörfurt und **Marta Deker**, *Zur Verwendung von Leitungswasser als Außenflüssigkeit bei Dialysen*. Vf. untersuchen die Verwendbarkeit von kalkhaltigem Leitungswasser als Außenflüssigkeit bei der Dialyse von SiO_2 -Sol im Schnelldialysator (vgl. GUTBIER, HUBER, SCHIEBER, Chem.-Ztg. 47. 109; C. 1923. II. 705). Es zeigt sich, daß im ersten Teil der Dialyse, während der ursprünglich vorhandene Elektrolyt entfernt wird, Ca in das Sol eindringt. Diese Verunreinigung kann durch Nachdialyse mit dest. W. entfernt werden, wenn der ursprüngliche Elektrolyt noch nicht gänzlich beseitigt war (nicht über 80%). Im anderen Falle haftet sie hartnäckig u. die Reinigungsdialyse dauert lange. Auch ist die Art des im Sol vorhandenen Elektrolyten nicht gleichgültig. H⁺ u. Cl⁻ lassen sich verhältnismäßig leicht entfernen. Ist ein Leitungsw. Fe-haltig, so ist seine Verwendung nicht ratsam. Wegen der leichten Hydrolyisierbarkeit der Eisen(III)Salze geht nach dem Einwandern in das SiO_2 -Sol das Eisen in den kolloiden Zustand als Eisenhydroxydsol über u. kann nun nicht mehr entfernt werden. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 305—10. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

LASCH.

L. Ebert, *Ein neues wesentlich verbessertes Laboratoriumsmanometer*. Das Manometer „Ventil“ (D. R. P. 393815; C. 1924. II. 222; Lieferant STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf 39) besitzt an Stelle des zugeschmolzenen Endes des Rohres ein Prytz-Stocksches Hg-Ventil, eine feinporige Glasplatte, die für fl. Hg undurchlässig ist. Dieses Ventil ermöglicht die Reinigung des Hg, indem man den App. an eine Vacuumpumpe anschließt u. das Hg zum Sieden erhitzt. Ein Dreivegehahn mit weiter Bohrung ermöglicht alle Schaltungen. Eine eingeschmolzene Glasspitze bremst das zurückfließende Hg bei Öffnung des Hahns. Die Art der Befestigung ist verbessert. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 493. Kopenhagen.)

JUNG.

Enoch Swan, *Der Gebrauch langer Quecksilbermanometer*. Das vom Vf. empfohlene Manometer ist ein Teil eines Glasröhrensystems, in dem der eine Schenkel des U-förmigen Manometers in die lange Seite eines Rechtecks mündet, während der andere Schenkel rechtwinklig umgebogen in die kleinere Seite des in sich geschlossenen Rechtecks übergeht. Das System wird mit der Pumpe verbunden. Nach Erreichung eines hohen Vakuums wird das Hg in beiden Schenkeln vorsichtig mit einem kleinen Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt, wodurch die Gefahr, die Spitze des Manometers durchzuschlagen, vermieden wird. Dann wird an der Längsseite des Rechtecks mittels Gebläse abgeschmolzen. (Vgl. Abb. u. Beschreibung im Original.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1341—42. Manchester [Engl.], Heaton Mersey.)

JOSEPHY.

P. Walden, **H. Ulich** und **Otto Werner**, *Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. I. Beschreibung einer Apparatur zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen*. Bei der Auswahl der anzuwendenden Methode scheiden Vf. von vornherein mit langen Wellen arbeitende wie die Nernstsche

aus, da die störende Wrkg. der Leitfähigkeit des Dielektrikums die rein elektrostat. Effekte, die beobachtet werden sollen, um so lästiger überlagert, je seltener die Stromstöße wechseln. Sie entscheiden sich für eine Resonanzmethode mit Elektronenröhre als Schwingungserzeuger. Die Versuchsanordnung besteht aus Sendekreis, Resonanzkreis u. Detektorkreis, die in der genannten Reihenfolge induktiv miteinander gekoppelt sind. Der Sendekreis ist nach HOLBORN (Ztschr. f. Physik. 6. 328) geschaltet: zwei Röhren arbeiten im Gegentakt. Die elektr. Dimensionierung des Kreises ist gegeben durch Kapazität u. Selbstinduktion der Zuleitungen u. der Bestandteile der Röhren selbst. Die Zuleitungen zu Anoden u. Gittern sind brückenartig verschiebbar angeordnet, so daß durch Abgreifen eine gewisse Änderung der Wellenlänge, die sich bei dieser Anordnung im Bereich 3 bis 6 m bewegt, erzielt werden kann. Durch Speisung der Röhren mit Akkumulatoren großer Kapazität wird die Konstanz der Heizung u. Anodenspannung u. damit auch der Frequenz u. Amplitude der erzeugten Schwingung gewährleistet. — Der Resonanzkreis enthält den die zu untersuchende Fl. aufnehmenden Kondensator u. eine meßbar variable Kapazität in Parallelschaltung u. außerdem zwei zur Kopplung dienende Schleifen. Der Fl.-Kondensator besteht aus einem sich nach unten u. nach oben verjüngenden Glaskölbchen, in dessen aufgeschliffene Kappe zwei kräftige Pt-Drähte im effektiven Abstand von 3 mm eingeschmolzen sind, während der Meßkondensator durch zwei feste Metallplatten, zwischen denen eine Glasplatte mit Hilfe einer Mikrometerschraube bewegt werden kann, dargestellt wird. Die Maximalkapazität beträgt je 5 cm. Der Detektorkreis besteht aus Vakuumthermokeuz, Galvanometer u. Kopplungsschleife. — Für die Eichung benutzten Vf. teils reine Substanzen nach LANDOLT-BÖRNSTEIN teils die von DRUDE (Ztschr. f. physik. Ch. 23. 308 [1897]) gemessenen Benzolacetongemische. Die erhaltenen Kurven sind nahezu völlig linear. — Der Einfluß der Leitfähigkeit der zu messenden dielektr. Substanz äußert sich dadurch, daß infolge der Zuschaltung eines Ohmschen Widerstandes endlicher Größe die Eigenfrequenz des Resonanzkreises herabgedrückt wird (mathemat. Ableitung im Original), daß also, um ihren ursprünglichen Wert u. damit die Resonanz wiederherzustellen, die Kapazität des Meßkondensators entsprechend der Thomsonschen Formel $= 1/2 \pi \sqrt{CL}$ verkleinert werden muß. Es wird so eine zu hohe DK vorgetäuscht, jedoch finden Vf. die entsprechenden Korrekturen bis zu Widerständen von 10000 Ω abwärts im Gegensatz zu LATTÉY (Philos. Magazine [6] 41. 829; C. 1922. I. 81) von untergeordneter Bedeutung, während unterhalb dieser Grenze, die im übrigen prakt. selten unterschritten wird, zwar die Korrekturwerte rasch ansteigen, aber die Messungen ohnehin wegen der mit der wachsenden Dämpfung verbundenen Verflachung der Resonanzkurve erheblich an Genauigkeit nachlassen. (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 177—202. Rostock, Univ.)

GOLTERMANN.

H. Ulich, *Über die Messung sehr hoher Elektrolytwiderstände mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode.* Da bei Verwendung des Mückentoninduktoriums, als einer Wechselstromquelle, eine gleichzeitige Kompensierung der Kapazität u. des Widerstandes der elektrolyt. Zelle nicht gelingt, so verwendet Vf. den von einer Elektronenröhre in Sendeschaltung gelieferten u. in einem Transformator geeignet umgewandelten Wechselstrom. Mit Hilfe der im Original ausführlich bezeichneten Schaltungen u. Apparate wird das Messen der Widerstände bis 10^5 Ohm ermöglicht mit Genauigkeit, die dem üblichen Messen von einige Hundert V betragenden Widerständen nicht nachsteht. (Ztschr. f. physik. Ch. 115. 377—84. Rostock, Univ.)

BIKERMAN.

Wm. T. Anderson, jr. und Frederic W. Robinson, *Das Oxalsäure-Uranyl-sulfatradiometer für Ultraviolett.* Es wird die photochem. Zers. von Oxalsäurelsgg. bei Ggw. von Uranylsulfat im Quarzquecksilberlicht untersucht. Die Rk. ist von

der nullten Ordnung u. hat zwischen 25° u. 45° den Temp.-Koeffizienten 1,035. Gemische von 0,1 n-Oxalsäure mit 0,01 mol. Uranyl-sulfatkonz. absorbieren nur im Ultraviolett u. zwar bei 25 mm Schichtdicke Wellenlängen unter $360 \mu\mu$ vollständig, zwischen 360 u. $410 \mu\mu$ teilweise. Das Absorptionsvermögen setzt sich additiv aus demjenigen der Komponenten zusammen. Die Zers. durch blaues Licht ist sehr gering, gelbes u. grünes ist wirkungslos. Der Quotient $h\nu/N$ beträgt für 200 bis $280 \mu\mu$ 19,8, für 320—1400 $\mu\mu$ 37. Die katalyt. Wirksamkeit des Uranyl-salzes ist in verd. Lsgg. größer u. beruht wahrscheinlich auf einer Aktivierung der Oxalsäuremoll. durch radioakt. Einflüsse, in konz. Lsgg. scheint es durch seine Lichtabsorption eine Schirmwrkg. auszuüben. Vff. verwenden eine Lsg. mit 6,3 g/l Oxalsäure u. 4,27 g/l $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ in Quarzgefäßen von ca. 2 cm Dicke zur Messung der relativen u. absol. Strahlungsenergie von Quecksilberdampflampen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 718—25. Newark [N. J.] KRÜGER.

—, *Das Doppel-Colorimeter nach Bjerrum-Arrhenius*. Der App. (Lieferant F. & M. Lautenschläger G. m. b. H., München SW 6, Lindwurmstr. 29/31) gestattet mittels eines Bjerrumschen Doppelkeils in Verb. mit einem Prismenschieber u. unter Anwendung Clark-Lubsscher Indicatoren rasche u. genaue Best. des p_H -Wertes. (Chem.-Ztg. 49. 433.) JUNG.

William M. Thornton, jr., und Dorothy Getz, *Die Verwendung von p-Nitrobenzoesäure als acidimetrische Ursubstanz*. Auf Grund ihrer Ergebnisse mit 2 Proben von p-Nitrobenzoesäure, von denen die eine durch mehrfaches Umkrystallisieren der rohen Verb., die andere durch zweimaliges Umkrystallisieren einer reineren Substanz erhalten war, empfehlen Vff. diese Säure als Urmaß in der Acidimetrie. Verss. über gleichzeitige Verwendung in der Oxydimetrie sind im Gange. (Chem. News 130. 277—78.) HERTER.

M. Busch, *Quantitative Bestimmung organischer gebundenen Halogens*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 31. 232; C. 1919. II. 542.) Die Katalyse von Hydrazin in alkoh. Lsg. mit palladiniertem $CaCO_3$ verläuft nach der von Gutbier (GUTBIER u. NEUNDLINGER, Ztschr. f. physik. Ch. 84. 203; C. 1913. II. 746) angenommenen Gleichung. Gemessen an der Menge des gebildeten NH_3 (analyt. Unters. von STARTZ) werden 90% in dieser Weise zerlegt. Durch Zusatz von Alkali-hydroxyd geht die B. von NH_3 zurück. Die Zerlegung nach $N_2H_4 = N_2 + 2H_2$ ist für die Hydrierung am günstigsten. Vf. teilt eine Analysenvorschrift mit u. gibt in einer Tabelle Analysenbeispiele. Verbb., die S, P, As oder Hg enthalten, scheiden für die katalyt. Hydrierung aus. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 519—21.) JUNG.

M. Fleury und H. Levaltier, *Untersuchungen über die Stickstoffbestimmung nach Kjehldahl und ihre Abänderungen*. Als Standard diente Vff. ein Aufschluß von 250 mg Casein mit 10 ccm H_2SO_4 u. 12 Stdn. Dauer. Hiermit verglichen sie die Werte, die sie mit verschiedenen Katalysatoren, z. B. H_2SO_4 , $CuSO_4$, $FeSO_4$ usw. erhielten. H_2SO_4 wirkte am besten (40 Min.). Als Reduktionsmittel dienten Oxalsäure u. Salze, Natriumformiat, Formol usw. Bei den Oxalaten beruht die reduzierende Wrkg. auf CO-B. Wasserstoffentwickelnde Stoffe wirken nicht oder schlecht. Das beste Reduktionsmittel ist Oxalsäure (1 Stde 4 Min.). Es wurden noch Verss. angestellt, indem Katalysator u. Reduktionsmittel kombiniert wurde, oder Temp.-Erhöhung + Katalysator, Temp.-Erhöhung + Reduktionsmittel. — Die besten Ergebnisse wurden erzielt mit 5 ccm H_2SO_4 , + 15 ccm H_3PO_4 , + 5 g K_2SO_4 , ferner 5 ccm H_2SO_4 , + 15 ccm H_3PO_4 , + Oxalsäure. Nach dem Aufschluß ist es ratsam, 15—30 Min zu kochen. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 193—95.) HAA.

P. E. Verkade, J. Coops und H. Hartman, *Calorimetrische Untersuchungen VIII. Die Paraffinöl-Methode; ein Hilfsmittel bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen von schwer verbrennlichen und hygroskopischen Substanzen*. (VII. vgl. Chem. Weekblad. 21. 282; C. 1924. H. 509.) Ehe die Vff. die Resultate ihrer systemat. Unterss.

veröffentlichen (vgl. z. B. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 766; C. 1925. I. 1281), geben sie die von ihnen eingeführten techn. Verbesserungen an, über die frühere Autoren meist zu wenig Einzelheiten gebracht haben. Methode A: ohne Hilfssubstanz. Die Substanz wird auf das Ende des Zündfadens gelegt, der eventuell in eine Schleife endet; bei niedrig schmelzenden Substanzen läßt man den Faden in die Schmelze tauchen, impft mit einem Krystall u. klopft die feinen Kryställchen ab. Methode B: mit ein wenig Hilfssubstanz. Das Ende des Zündfadens wird mit Naphthalin getränkt, dessen Verdunstung zu vernachlässigen ist. undefinierte Substanzen sind als „Initialzündler“ zu vermeiden (Collodium). Methode C: Verbrennung in einem Platintiegel von größerem Wasserwert, wobei der mit Hilfssubstanz getränkte Zündfaden auf dem Verbrennungsgut liegt, so daß die Verbrennung von oben nach unten geht. (Für Substanzen mit kleiner Verbr.-Wärme oder hohem F.) Paraffinöl-Methode D, die universell ist. (Vgl. ROTH u. WALLASCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 896; C. 1915. I. 1752.) Man gibt das Öl am besten aus einer Tropfflasche auf die porös gehaltene Pastille, wobei die Benetzung- oder Lösungswärme zu vernachlässigen ist. Die Vf. geben viele Einzeldaten von Verbrennungen nach den verschiedenen Methoden, die gut übereinstimmen. Paraffinöl ist angebracht bei Substanzen mit kleiner Verbr.-Wärme, hohem F., bei großen Krystallmassen u. hygroskop. Substanzen. Beispiele werden gegeben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 44. 206—16. Rotterdam, Handelshochschule.)

W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Max Awschalom, *Schnelle Abscheidung von Schwefel, der bei analytischen Reaktionen ausgeschieden ist.* Den aus H_2S oder Thionaten abgeschiedenen Schwefel durch CS_2 zu entfernen, empfiehlt sich nicht. Bequemer ist ein geringer Zusatz von Äther, der den milchigen Schwefel koaguliert, so daß er an der Glaswand adhärirt. (Anal. Assoc. quim. Argentina. 12. 461—62. 1924. Univ. Tucuman.) W. A. ROTH.

W. S. Hendrixson, *Die Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf Sulfit und dessen Bestimmung mit Jodat.* Vf. untersucht die Einw. von Bromat, Dichromat u. Jodat auf Sulfit in saurer Lsg. Bei der Oxydation mit Bromat u. Dichromat war der Verbrauch an Oxydationsmittel stets geringer (93,4 bzw. 95,05%) als zur vollständigen Überführung in Sulfat nötig ist. Vf. führt dies auf die B. von Dithionsäure zurück, was für die Oxydation mit $KMnO_4$ von DYMOND u. HUGHES (Journ. Chem. Soc. London 71. 314 [1897]) bewiesen worden ist. Die Verss. von MAYR u. PEYFUSS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 127. 123; C. 1924. I. 75), Best. von H_2SO_3 durch Oxydation mit Br im statu nascendi, konnten vom Vf. nicht bestätigt werden. Mit Jodat ist hingegen die Best. quantitativ. Die Titration wurde auch potentiometr. verfolgt, wobei dieselben Resultate wie bei der gewöhnlichen Titration erhalten wurden. Vf. diskutiert das verschiedene Verh. von Jodat u. Bromat gegenüber Sulfit an Hand der Reaktionsgeschwindigkeiten der 3 Stufen der Landolt-Rk. bzw. der der Rk. mit BrO_3' . (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1319—25. Grinnell [Iowa], College.)

JOSEPHY.

Giuseppe Comella, *Über quantitative Änderungen der Mischung zweier gleichartiger Salze und eine neue indirekte Methode zur quantitativen Analyse.* Titriert man n. NaCl-Lsg. oder KCl-Lsg. oder Mischungen beider mit n. $AgNO_3$ -Lsg., so werden immer die gleichen cem $AgNO_3$ verbraucht. Löst man jedoch von einer Mischung unbekannter Zus. eine dem Mol.-Gew. des NaCl entsprechende Menge u. titriert, so wird man entsprechend des Gehaltes an KCl in der Mischung eine Verschiebung im $AgNO_3$ -Verbrauche erhalten, aus der sich der Gehalt an KCl bezeichnen läßt. Um die Berechnung zu ersparen, teilt Vf. ein Diagramm mit, woraus sich der Gehalt von Mischungen an NaCl u. KCl direkt ablesen läßt.

Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Annali Chim. Appl. 15. 123—36. Palermo.) GRIMME.

Th. Sabalitschka und G. Reichel, *Alkalimetrische Bestimmung von Aluminiumsalzen und freien Säuren nebeneinander*. Als Indicatoren zur alkalimetr. Best. von freier Säure in Al-Salzlsgg. eignen sich *alizarinsulfonsaures Na* u. *Anthocyan* (aus den roten Blumenblättern der Blüten von *Paeonia peregrina* Mill. var. *officinalis* Retz u. *Paeonia arborea* Don. mit 90%ig. A. extrahiert). Wenn man außerdem nach Stock (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 552; C. 1900. I. 690) mit BaCl_2 u. Phenolphthalein titriert, so findet man die in der Lsg. vorhandene Gesamtsäure; die Differenz entspricht der an Al gebundenen Säure, woraus sich der Al-Gehalt berechnet. Zur Best. des Al-Gehalts von Al-Acetalylsgg., die gegen Anthocyan an sich alkal. reagieren, muß das Acetat erst in das Sulfat übergeführt werden. 10 g Liquor aluminii acetici werden mit 3 ccm konz. H_2SO_4 eingedampft, vorsichtig bis zur Entw. von H_2SO_4 -Dämpfen erhitzt, mit W. aufgenommen u. im Meßkolben auf 50 ccm aufgefüllt. 20 ccm davon werden mit W. auf 75 ccm verd., mit 3 Tropfen Anthocyanlsg. versetzt u. mit n-Lauge auf farblos titriert. Weitere 20 ccm werden mit 4 g BaCl_2 versetzt, auf 75 ccm verd. u. nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlsg. mit n-Lauge bis zur Rotfärbung titriert, ohne BaSO_4 abzufiltrieren (erhitzen u. bis zur bleibenden Rosafärbung titrieren). Die Differenz beider Titrations ergibt die an Al gebundene Säure, diese den Al-Gehalt der Lsg. — Die vom D. A. B. vorgeschriebene Fällung mit NH_3 ist mangelhaft. (Arch. der Pharm. 263. 193—96.) ZANDER.

Koch, *Bestimmung von Vanadin in Ferrovanadin und die Rot-Grün-Methode*. Bei den Verss., *Diphenylcarbohydrazid* („Diphenylcarbuzid“ Kahlbaum) (vgl. BRANDT, Ztschr. f. anal. Ch. 1906. 95; C. 1906, I. 1187) als Indicator bei der Titration von V in Ferrovanadin anzuwenden, störte der Farbumschlag von Rot über Blauviolett zu Grün. Fe, O₂ des W. u. Menge der H_2SO_4 ist offenbar von Einfluß auf die Titration. Man muß unter gleichen Verhältnissen arbeiten unter Titerstellung mit einem Ferrovanadin mit bekanntem Gehalt. Verss. zur Titration von Cr neben V nach der Tüpfelmethode scheiterten an der labilen Natur der V-Oxyde, doch gibt das Verf. (dem Vf. mitgeteilt von J. Kent Smith, Pittsburgh) bei höherem Gehalt annähernd richtige Zahlen. Vf. bestimmt das V in Ferrovanadin gravimetr. durch Fällung mit HgNO_2 . (Chem.-Ztg. 49. 479—80. Bochum.) JUNG.

—, *Silber und Gold in Kupferschlamm*. Zur Best. des Ag in Kupferniederschlägen wird die Probe in HNO_3 gel., abgeraucht, von SiO_2 , die einen Teil des Au enthält, abfiltriert, Ag mit CuCl_2 gefüllt unter Zusatz von Bleiacetat u. H_2SO_4 . Zum Filtrat gibt man H_2S -W., um Spuren Au u. Ag zu fällen. Die Ndd. werden einer Kupellation unterworfen. (Chem. Trade Journ. 76. 608.) JUNG.

L. Losana und G. Ferrero, *Schnellanalyse einiger Aluminiumlegierungen*. 1—2 g der Probe werden mit 30 ccm 15%ig. KOH nach Aufhören der stürm. Rk. zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten ist in der Regel die Einw. beendet, Cu u. Fe bleiben ungel., Al u. Zn gehen als Kaliverbb. in Lsg. Mit W. auf 500 ccm auswaschen. Rückstand in wenig HNO_3 gel., übersättigen mit NH_3 , aufkochen u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abfiltrieren. Wägen als Fe_2O_3 . Im Filtrat Cu elektrolyt. bestimmen. Lsg. der Kaliverbb. mit HCl eben ansäuern, mit 10 g NH_4Cl versetzen u. mit überschüssigem NH_3 einige Minuten kochen. $\text{Al}(\text{OH})_3$ abfiltrieren u. in der Lsg. Zn nach SCHAFFNER mit Na_2S fällen. (Annali Chim. Appl. 15. 116—20. Turin.) GRI.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

S. Demjanowski, *Die Anwendung der elektrischen Leitfähigkeit bei der quantitativen Analyse in der biochemischen Praxis*. Es wird eine Methode zur Titration anorgan. Salze mit Hilfe der Leitfähigkeitsbestimmung gegeben (vgl. H. W. FISCHER, C. 1909. I. 260). Vf. bedient sich der Apparatur von ARRHENIUS. Zu dem gel.

Salz wird kubikzentimeterweise $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zugegeben u. aus den Leitfähigkeitswerten Kurven gezeichnet, aus deren Knicken die Neutralisationspunkte berechnet werden. Die Genauigkeit beträgt 2%. Untersucht wurden CdSO_4 , $\text{CdCl}_2 + 2\text{aq}$, $\text{CuSO}_4 + 5\text{aq}$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{aq}$ u. HgCl_2 . Liegt Neigung zu Komplexbildung vor, wird die Salzlsg. zu der $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegeben. Um die Anwendbarkeit der Methode auf biochem. Probleme zu prüfen, titriert Vf. mit befriedigenden Resultaten Blut u. Speichel. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 55. 327—33. 1924. Jekaterinoslaw, Berg-Inst.)

TAUBE.

O. Noetzel, *Die Bestimmung von Silicofluoriden neben Fluoriden in organischen Stoffen.* H_2SiF_6 wird qualitativ leicht durch Bedecken des Entwicklungsgefäßes mit Glasplatte durch B. von $\text{Si}(\text{OH})_4$, kurze dicke Nadelchen, nachgewiesen. Zur quantitativen Best. wird zunächst der Gehalt an F (vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 49. 31; C. 1925. I. 2455) ermittelt, in einem anderen Anteile der Si-Gehalt $\text{Si} \times 6,821 = \text{Na}_2\text{SiF}_6$. Zur Abscheidung des SiO_2 : Substanz mit 0,5—1 g Na_2CO_3 veraschen, mit W. aufnehmen, mit HCl schwach ansäuern, mit $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ im Überschuß kochen, bis Hauptmenge von NH_3 wieder vertrieben ist, mit W. auf 30 ccm auffüllen, mit NaCl sättigen, kochen, bis NaCl wieder auszufallen beginnt, mit W. eben wieder lösen, wieder kochen, filtrieren mit 10%ig. NaCl-Lsg. nachwaschen, in Pt-Schale veraschen, dreimal mit HCl (D. 1,19) abrauchen, bei 140° trocknen, mit verd. HCl u. W. auskochen, mit W. bis Verschwinden der Cl-Rk. auswaschen, veraschen, glühen, wägen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 204—6. Breslau, Chem. Untersuchungsamt der Stadt.)

GROSZFELD.

P. Lecomte du Nouy, *Eine hochempfindliche physikalische Methode zur Feststellung von Eiweiß in einer Lösung.* Natriumoleat in einer Konz. 1/1000 setzt die Oberflächenspannung von W. oder von einer Salzlsg. plötzlich herab; die Senkung geht aber weiter u. erreicht erst nach einer Stde. den tiefsten Stand. Befinden sich jedoch in der Lsg. andere Kolloide, so setzt bei der gleichen Oleatkonz. nach dem anfänglichen Sturz eine Steigerung der Oberflächenspannung ein, so daß nahezu der ursprüngliche Wert erreicht wird. 1/1000000 g Eiweiß hat auf die Oberflächenspannung des W. (Mengenangabe fehlt, Uhrglasverss.) keinen Einfluß. Aus diesen Beobachtungen heraus kommt Vf. zu folgendem Nachweis von *Eiweiß*. Zu 1 ccm 1:300000 reinen Na-Oleats wird 1 ccm einer Lsg. von 1:25000000 kristallisierten Hühnereiß gegeben u. der Fall der Oberflächenspannung im Vergleich mit der reinen Oleatlsg. (1:600000) gemessen (nach 2 Stdn.). Die Ggw. des Eiweißes hat die Senkung der Oberflächenspannung der Oleatlsg. verhindert. (Versuchstabellen mit den Werten in dyn). Damit ist der Nachweis von 0,00000001 g Eiweiß, wie der weitere Ausbau der Methode zeigen soll, möglich. (Science 61. 472. New York, ROCKEFELLER-Inst.)

OPPENHEIMER.

H. Valentin, *Zur Herstellung und Gehaltsbestimmung des Liquor Aluminiumi acetici.* Die Gehaltsbest. ist schwierig, zum Teil ungenau; sie wird zunächst an Hand des Schrifttums besprochen. Zur Herst. von Lsgg. richtigen Gehalts u. prakt. frei von Al-Sulfat empfiehlt sich, 100 g Al-Sulfat in 270 g W. zu lösen, zu filtrieren, die D. zu bestimmen, daraus nach einer Tabelle die wirklich vorhandene Menge des mit 18 Molekeln W. kristallisierten Salzes u. hieraus die erforderlichen Mengen CaCO_3 u. verd. Essigsäure zu berechnen. Oder man stellt die Al-Sulfatlsg. auf die vorgeschriebene D. 1,152 ein u. verwendet davon 365 g der Lsg., die genau 100 g Salz enthalten. Zur Gehaltsbest. empfiehlt Vf. sein Titrationsverf. (Apoth.-Ztg. 27. 590; C. 1912. II. 874 u. Utz, Pharm. Zentralhalle 62. 509; C. 1921. IV. 1076) an Stelle des langwierigen Verf. des Deutschen Arzneibuches. Da es aber auf völlige Genauigkeit nicht ankommt, genügt es, die Al-Acetatgrenzwerte zu ermitteln; als Fällungsmittel wird primäres K-Arsenat (Macquersches Salz. KH_2AsO_4) benutzt,

gefällt wird damit das bas. Salz $Al_4(AsO_4)_3(OH)_3$. Man verd. dazu 10 g der Al-Acetatlsg. mit W. auf 100 ccm, bringt je 20 ccm dieser verd. Lsg. in 2 Flaschen von etwa 100 g Inhalt u. gibt NaOH zu, bis sich der Nd. wieder gel. hat. Nun gibt man in die eine Flasche *a* 12 ccm, in die andere *b* 14 ccm einer genau 1%ig. (1 g in 100 ccm) Lsg. des Macquerschen Salzes u. darauf verd. Essigsäure, bis sich blaues Lackmuspapier rötet; man läßt absitzen u. filtriert ab, Das Filtrat von *a* muß auf Zusatz von NH_3 oder weiterem Macquerschen Salze eine Trübung geben, das Filtrat von *b* darf sich dabei nicht verändern. An Stelle einer Alkaliarsenatlsg. kann man auch eine Arsenatlsg. benutzen, die durch Oxydation mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. aus Liquor Kalii arsenicosi hergestellt wurde (vgl. Original). (Apoth.-Ztg. 40. 454 bis 456. Tilsit.)

RÜHLE.

M. Duyster, *Die phytochemische und bakteriologische Untersuchung inländischer pflanzlicher Heilmittel, im besonderen die qualitative und quantitative mikrochemische Analyse*. Beschreibung der Entw. in u. Bedeutung für Niederländ. Indien. (Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indië 2. 192—208.)

GROSZFELD.

Georg Lockemann, *Weitere Vorschläge zur Wertbestimmung der Desinfektionsmittel*. Vorschläge über abgekürzte Schreibweisen von Formeln für den Wirkungsgrad von Desinfektionsmittel gegenüber bestimmten Organismen sowie über abgekürzte tabellar. Darstst. (Desinfektion 10. 48—52.)

GROSZFELD.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Felix Singer, *Füllkörper*. Vf. bespricht die verschiedenen Arten von Füllkörpern, besonders die Raschigringe u. ihre mannigfachen Verwendungsmöglichkeiten. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 69. 789—90. Charlottenburg.)

JUNG.

Gino Bozza, *Pumpen für die chemische Industrie. I. Pumpen für Gasemulsionsflüssigkeiten. — Rentabilitätsberechnung*. Formeln zur Berechnung der Wirksamkeit der verschiedenen Pumpensysteme. (Atti Congr. Naz. Chim. Industriale 1924. 294—305. Pavia. Sep.)

GRIMME.

Gino Bozza, *Über einige praktische Erwägungen über Mischer für Gasemulsionen*. (Vgl. vorst. Ref.) Theoret. Berechnungen der Wirksamkeit der App. von BROWN, DORR u. PARRAL. (Atti Congr. Naz. Chim. Industriale 1924. 306—11. Pavia, Sep.)

GRIMME.

Walter Freund, *Säurefeste Holzexhaustoren für Dunstabsaugung, Schwefel- und Säuredämpfe*. Die Daquaexhaustoren werden empfohlen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 279—80. München 0 8.)

SÜVERN.

A. D. Luttringer, *Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel*. Ableitung der Gasgesetze aus der kinet. Gastheorie. (Caoutchouc et Guttapercha 22. 12627—29.)

EVERS.

A. D. Luttringer, *Die Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel*. Die Wiedergewinnung von verdampften Lösungsmm. aus Gas-Luftgemischen durch Kompression u. Abkühlung, sowie durch Adsorption in anderen Fll. wird beschrieben. (Caoutchouc et Guttapercha 22. 12671—72.)

EVERS.

Karl Ladisch, Meißen, Sa., *Zerstäubungsdüse*, nach D. R. P. 411 948, dad. gek., daß zur Verhinderung der insbesondere bei der Trocknung von spezif. schweren Suspensionen u. haltbaren gallertartigen Lsgg. auftretenden Filterbildung in das von Druckluft durchzogene Düsengehäuse eine von einem Rohr eingeschlossene Schneckenwindung eingesetzt ist u. diese das zu zerstäubende Gut aus einem Fülltrichter nach der Austrittsmündung der Düse u. in den von der Druckluft erzeugten

Kegelmantel befördert. (D. R. P. 413679 Kl. 12a vom 17/5. 1923, ausg. 19/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 411948; C. 1925. I. 2500.) KAUSCH.

Wilhelm Secker, München, *Herstellung eines säurebeständigen Überzuges für Betonbehälter* nach D. R. P. 407823, dad. gek., daß die M. mittels Luft- oder Gasstromes durch eine Rohr- oder Schlauchleitung zerstäubt gegen die Betonfläche geblasen wird u. zwischen diese u. die Ausmündung eine Heizquelle (Glasflamme o. dgl.) derart eingeschaltet wird, daß der S geschm., eine Entzündung desselben vermieden wird. (D. R. P. 414126 Kl. 12f vom 17/11. 1923, ausg. 23/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 407823; C. 1925. I. 997.) KAUSCH.

Otto Faust und Heinrich Vogel, Premnitz, Westhavelland, *Herstellung kolloidaler Lösungen*, insbesondere anorgan. Stoffe, dad. gek., daß man eine wss. Abkochung von Koniferenreisig oder -rinde mit oder ohne Druck, eingedickt oder nicht eingedickt, verwendet. (D. R. P. 414186 Kl. 12g vom 17/2. 1924, ausg. 25/5. 1925.) KAUSCH.

K. Yamashita, Tokio, *Trennung von Kolloiden von Flüssigkeiten*. Man setzt zu den die Kolloide enthaltenden Lsgg. oder Suspensionen eine flottierende Fl. wie Öle, Kreosot, Kohlentee u. fügt ein Gas zu oder entwickelt ein solches darin, während man umrührt. Nach dem Absitzenlassen gewinnt man die Kolloide aus der obersten Schicht. (E. P. 231430 vom 30/12. 1924, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 29/3. 1924.) KAUSCH.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Härten von Kolloiden*. Beim Härten der Kolloide wird in diesen eine nichthärtende Substanz ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) fein verteilt u. hierauf werden die Kolloide mit einer an sich ebenfalls nicht härtenden Lsg. (*Hydrochinon*) behandelt, die mit der ersten ein Härtungsmittel hervorbringt. (E. P. 231564 vom 10/12. 1923, ausg. 30/4. 1925.) KAUSCH.

Serge Bounakoff, Paris, *Cyklonflüssigkeitsabscheider für Gas-, Dampf- oder Luftströme*, dessen Innenwand mit schraubenförmigen Rippen versehen ist, dad. gek., daß diese Rippen an ihrer Unterseite einwärts gebogen sind. — Verss. haben gezeigt, daß durch diese Einrichtung eine fast vollkommene Abscheidung der Flüssigkeitsteilchen erreicht wird, die den Ansprüchen der Praxis durchaus genügt. (D. R. P. 414140 Kl. 12e vom 1/11. 1923, ausg. 25/5. 1925.) KAUSCH.

Canadian National Carbon Company, Ltd., Toronto, Ontario, übert. von: Arthur B. Ray, New York, *Entfernung schädlicher Bestandteile aus Gasen und Dämpfen* mittels aktiver Kohle. (Can. P. 243837 vom 8/5. 1924, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Canadian National Carbon Company, Ltd., Toronto, Ontario, übert. von: Arthur B. Ray, New York, *Trennung von Gasgemischen* mittels Adsorptionskohle unter geeigneten Bedingungen u. Anwendung von W. enthaltender Adsorptionskohle. (Can. P. 243839 vom 8/5. 1924, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Ges. für Chemische Produktion, Waldhof, Mannheim, *Adsorptionsstoffe für Gase*. Man verwendet zur Adsorption von Gasen akt. in Ggw. von Alkalisalzen (Carbonat, Sulfide, Polysulfid) erzeugte Kohle. (E. P. 231466 vom 13/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 25/3. 1924.) KAUSCH.

Chance & Hunt, Limited, England, *Reinigung von Gasen und Dämpfen*. Man treibt die Gase durch in bezug auf ihre Durchbrechungen versetzt zueinander angeordnete wenig voneinander entfernte Platten. Diese zeigen von Platte zu Platte an Größe zunehmende Öffnungen. (F. P. 586544 vom 29/7. 1924, ausg. 28/3. 1925. E. Prior. 24/6. 1924.) KAUSCH.

Henri César Hernu, Frankreich, *Reinigung von Gas und Wasser*. Man reinigt die h. Gase mit fein zerteiltem W. u. kühlt gleichzeitig. (F. P. 586520 vom 10/12. 1923, ausg. 28/3. 1925.) KAUSCH.

Arthur Shaler Williams, Ithaca, N. Y., *Trennung von Gasen und Flüssigkeiten*. Man zwingt das Gemisch durch eine Vielzahl enger Rohre zu strömen, die zwischen beiden Enden Druckdifferenzen aufweisen; alsdann läßt man sie in einen Raum unter niedrigerem Druck expandieren. (A. P. 1535754 vom 4/9. 1923, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Hochspannungsisolator, insbesondere für elektrische Gasreiniger*. 1. nach D. R. P. 377197, dad. gek., daß die Sprühorgane am Umfange des Isolators durch zugeschärfte oder zugespitzte Vorsprünge des Isolators selbst gebildet sind. — 2. dad. gek., daß der Isolator als Rillenisolator mit scharfen Wulstkanten ausgebildet ist. — 3. dad. gek., daß die Wulste nach einwärts glockenartig ausgehöhlt sind. — 4. dad. gek., daß die Unterseite der Wulste als senkrecht zur Mantelfläche des Isolators verlaufende Ebene ausgebildet ist. (D. R. P. 413709 Kl. 12e vom 7/6. 1923, ausg. 19/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 377197; C. 1923. IV. 355.) KAUSCH.

Gustav Weinmann, Zürich, *Füllkörper für Absorptions- und Reaktionstürme*. (Sohwed. P. 56699 vom 16/3. 1921, ausg. 20/5. 1924. Prior. 17/3. 1920. — C. 1921. IV. 100 [E. P. 160180.]) MAL.

Georges L. E. Patart, Frankreich, *Trennung von Gasgemischen*. Durch totale oder partielle Verflüssigung u. Rektifikation. (F. P. 587688 vom 21/8. 1924, ausg. 22/4. 1925.) KAUSCH.

Benzonafte, Mailand, *Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung*. Um aus Brennstoffen, Schwerölen oder Fettstoffen erhaltene Gasgemische von den leichten darin befindlichen KW-stoffen zu befreien, komprimiert man die Gasgemische auf 20 Atm., leitet sie dann durch einen Verflüssiger, einen Kühler u. einen Expansionsraum. Die kondensierte Fl. wird fraktioniert destilliert. Die nicht kondensierten Gase leitet man durch H_2SO_4 -Wäscher, die auf 150° erhitzt sind oder durch Br_2 , um C_2H_4 zu absorbieren u. durch einen Wasserkrubber. (E. P. 231460 vom 10/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 26/3. 1924.) KAUSCH.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff aus elektrolytisch entwickeltem Knallgas durch Tiefkühlung*, 1. dad. gek., daß das Knallgas in elektrolyt. App. bei Ausschluß von Trennvorr. unter mäßigem Überdruck erzeugt wird, wozu es unter Aufrechterhaltung des Entwicklungsdruckes — zweckmäßig durch Kühlung — getrocknet u. bis zur Verflüssigung des O_2 mittels fl. N_2 in Kondensationsapp. tiefgekühlt wird. — 2. dad. gek., daß die Knallgas führenden Apparateile so dimensioniert werden, daß der im Falle einer Zündung auftretende Überdruck von denselben schadlos ertragen wird. — 3. dad. gek., daß die Verflüssigung des O_2 durch unter vermindertem Druck sd. N_2 vorgenommen wird. — 4. dad. gek., daß der Partialdruck des zur Kondensation des H_2 dienenden verdampfenden N_2 durch Einleiten des abgeschiedenen H_2 erfolgt. (D. R. P. 414187 Kl. 12i vom 9/2. 1924, ausg. 25/5. 1925.) KAUSCH.

Eugène Foray, Frankreich, *Extraktion verschiedener Stoffe, insbesondere von Pflanzen*. Pflanzen, Früchte, Blüten usw. werden in Lösungsmm. wie A., Ä. usw. eingebracht u. die dadurch erhaltenen Extrakte in Salz, Zucker, Mehl usw. eingebracht, worauf man die Lösungsmm. wieder gewinnt u. nach erfolgter Auskrystallisierung von neuem zur Extraktion verwendet. (F. PP. 587678 vom 6/8. 1924, ausg. 22/4. 1925 u. 587686 vom 19/8. 1924, ausg. 22/4. 1925.) KAUSCH.

Société des Produits Chimiques du Bois, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Konzentration verdünnter flüchtiger Stoffe aus Wasser durch Verdampfung unter Wiederverwendung der aus den Rücklaufkolonnen gewonnenen Dämpfe*, 1. dad. gek., daß die Dämpfe im Gegenstrom zu den zu konzentrierenden Lsgg. geführt sind u. die Abdämpfe aus einer der Rücklaufkolonnen nach erfolgter Neu-

tralisation dem Erhitzer oder einem der Erhitzer einer anderen Leitung zugeleitet werden, wobei in der Rücklaufkolonne jeder Leitung das Kondensat aus der fraktionierten Kondensation ihrer Abdämpfe wieder eintritt. — 2. dad. gek., daß der Rücklaufkolonne jeder Leitung ein bestimmter Teil der ablaufenden Kondenswasser aus den Dämpfen, beispielsweise des Erhitzers einer anderen Leistung zugeführt wird, dessen Menge selbsttätig im Betrieb sich einstellt. — 3. bestehend in zwei oder mehr reihenweise untereinander verbundenen Leitungen, deren jede mit je einer Konzentrationskolonne u. Rücklaufkolonnen versehen ist, dad. gek., daß die Erhitzer jeder Kolonne von den wiedergewonnenen, neutralisierten Dämpfen der vorhergehenden Kolonne beheizt sind u. der Rücklaufkolonne der ersten Leitung ein Teil der ablaufenden Kondenswasser aus den Dämpfen des Erhitzers der folgenden Leistung in selbsttätig sich einstellender Menge zufließt. — 4. dad. gek., daß die für die Einführung in die Rücklaufkolonne bestimmten, aus dem Erhitzer der jeweils folgenden Leitung abgezogenen Reinigungswässer in ihrer Menge durch Überlaufgefäß dem Verbrauch entsprechend selbsttätig geregelt werden. Weitere 3 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 413832 Kl. 12a vom 1/7. 1922, ausg. 16/5. 1925. F. Prior. 6/1. 1922.) KAUSCH.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Leopoldshall b. Staßfurt, *Abkühlen heißer Salzlösungen im Vakuum*, dad. gek., daß man das aus der h. Lsg. bei Anwendung des Vakuums verdunstete W. durch k. W. ersetzt, während der Wärmeinhalt der abgesaugten Brüden zweckmäßig zur neuen Herst. h. Salzlsgg. Verwendung findet. (D. R. P. 413710 Kl. 12l vom 15/3. 1921, ausg. 14/5. 1925.) KAUSCH.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Wiesbaden, *Ausscheidung von Salzen aus Lösungen*, dad. gek., daß erschöpfte Lsg. in unterkühltem Zustande mit der vorgekühlten frischen Lsg. zwecks Wärmeaustausches in einem Salzausscheider ohne Kühlflächen vermischt wird, wobei zweckmäßig die Vorkühlung in an sich bekannter Weise mittels erschöpfter Lsg. erfolgt, während die vom Salz befreite Lsg. in einem aus mehreren mit Kühlflächen versehenen Kühlern bestehenden System unterkühlt wird, wovon abwechselnd jedesmal ein Kühler bei abgestellter Kühlung zwecks Reinigung der Kühlflächen von frischer Lösung durchflossen wird. (D. R. P. 413819 Kl. 12c vom 18/10. 1921, ausg. 16/5. 1925.) KAUSCH.

Thyssen & Co. Akt.-Ges. Abt. Maschinenfabrik, Mülheim, Ruhr, *Nach Art eines Kaminkühlers gebautes Kühlwerk, insbesondere für Laugen*, bestehend aus einem mit Rieseleinbau versehenen Kühlraum u. einem zwecks Wärmerückgewinnung mit diesem verbundenen, ebenfalls mit Rieseleinbau ausgestatteten Flüssigkeits-erwärmraum, dad. gek., daß der Flüssigkeitsfall in den einzelnen Kammern der in an sich bekannter Weise von der Luft u. den Schwaden im Querstrom zu den Fl. durchstrichenen, nebeneinander angeordneten u. von oben nach unten unterteilten Kühl- u. Erwärmräume sowie der Schwadenstrom zwischen den Kühlkammern u. den Erwärmkammern derart geschaltet sind, daß hinsichtlich des Wärmeüberganges in der Gesamtanlage eine Gegenstromwrkg. erreicht wird. (D. R. P. 414139 Kl. 12c vom 10/12. 1922, ausg. 23/5. 1925.) KAUSCH.

Thermal Industrial and Chemical (T. I. C.) Research Company, Limited und **Douglas Rider**, London, *Vorrichtung zur Wärmebehandlung von Stoffen durch Berührung mit geschmolzenem Metall*, 1. dad. gek., daß zwei oder mehrere parallele Wellen, von denen jede dünne Scheiben trägt, in solcher Entfernung voneinander angeordnet u. daß die Scheiben auf einer Welle so in bezug auf die Scheiben auf der benachbarten Welle oder den benachbarten Wellen gelagert sind, daß die Scheiben der ersten Welle sich zwischen die Scheiben der benachbarten Wellen erstrecken. — 2. dad. gek., daß quer gestellte Scheidewände zwischen den Scheiben einer Welle vorgesehen sind, um den zu behandelnden Stoff an einer Bewegung über die Oberfläche des geschm. Metalls, ohne eingetaucht zu werden, zu ver-

hindern. — 3. dad. gek., daß Abstreifer vorgesehen sind, die mehr oder weniger radial zu jeder Scheibe unterhalb der Oberfläche des geschm. Metalls angeordnet sind u. den evtl. an der Scheibe haftenden Stoff an dem Auftauchen aus dem geschm. Metall zusammen mit der Scheibe verhindern. — 4. dad. gek., daß die Scheidewände die Abstreifer tragen. (D. B. P. 413 833 Kl. 12a vom 25/4. 1924, ausg. 16/5. 1925. E. Prior. 4/6. 1923.) KAUSCH.

M. Brutzkus, Viroflay, Frankreich, *Durchführung chemischer Reaktionen in Lösungen*. Man variiert die Konz. aller Lsgg. oder einer jeden Lsg. u. die Temp. beständig. (E. P. 231 224 vom 17/12. 1923, ausg. 23/4. 1925.) KAUSCH.

Alois Helfenstein, Wien, *Herdofen für Brennstoffheizung zur Durchführung kontinuierlicher chemischer Prozesse*. An den Längsschichten des insbesondere zur Durchführung metallurg. Prozesse bestimmten Herdes sind darüber einmündende Materialbunker angeordnet. (Schwz. P. 109 529 vom 2/6. 1924, ausg. 1/4. 1925. D. Prior. 11/6. 1923.) KAUSCH.

Benzonafte, Mailand, *Katalysatoren*. Man setzt Na-Formiat zu Fe_2O_3 , CoO , ThO_2 , reduziertem Cu, Fe, Ni oder anderen Schwer- oder seltenen Metallen, die über 558° schmelzen. Die Mischung wird in Pastenform hergestellt. (E. P. 231 458 vom 10/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 26/3. 1924.) KAUSCH.

André Job und René Reich, Frankreich, *Aktive Metalle*. Ag, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr u. die anderen Metalle dieser Reihe des period. Systems werden aus ihren organ. Verbb. frei gemacht. (F. P. 587 212 vom 19/12. 1923, ausg. 14/4. 1925.) KAUSCH.

Wilfred Ernest Billingham, England, *Emulgatoren*. Eiweiß mit wenigstens 80% reinem Eiweiß wird mit sehr viel W. u. kaust. Alkalien bei etwa 60° behandelt. (F. P. 586 847 vom 4/10. 1924, ausg. 3/4. 1925. E. Prior. 19/11. 1923.) KAUSCH.

IV. Wasser; Abwasser.

B. E. Hall, H. A. Otto und H. A. Jackson, *Apparate zur Kontrolle der Kesselwasserbehandlung basierend auf chemischem Gleichgewicht*. Einfache App. werden beschrieben, die mit der nötigen Genauigkeit die Sulfat- u. Alkalitätsbest. ausführen, s. auch Ind. and Engin. Chem. 17. 283; C. 1925. I. 2397. (Ind. and Engin. Chem. 17. 409—11. Bureau of Mines, Pittsburgh [Pa.]) WILKE.

Massol und Daubian-Delisle, *Das Maß des Widerstandes von Trinkwasser der Stadt Montpellier angewandt auf die Untersuchung der Entcarbonisierung*. Durch Messung des elektr. Widerstandes des Trinkwassers der Stadt Montpellier, das nur kurze Zeit in den Kanalisationsanlagen ist, verfolgen Vf. die Dissoziation der Erdalkalibcarbonate, die sehr langsam vor sich geht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1354—56. 1924.) JOSEPHY.

Flath, *Entsäuerungs- und Enteisungsanlage in Offenbach a. M.* Nach Beschreibung der beiden Offenbacher Wasserfassungen schildert Vf. den im Laufe der letzten Jahre erfolgten Einbau einer Entsäuerungs- u. Enteisungsanlage in das kleinere der beiden Werke. Die von der Bamag gelieferte Einrichtung gliedert sich in die Pumpen-, Riesler- u. Schnellfilteranlage. Die freie CO_2 wird von 33 auf 5,5, das Fe von 19,2 auf 1,8 mg/l heruntergesetzt. (Gas- u. Wasserfach 68. 289—90. Offenbach a. M., Gas- u. Wasserwerke.) SPLITTGERBER.

J. H. Vogel, *Die Beseitigung der Kaliabwässer im Bereiche der Aller*. (Besprechung des gleichnamigen Gutachtens von K. THUMM, H. THIESING, R. KOLKOWITZ, D. REICHEL u. J. WILHELM.) Vf. stimmt dem Gutachten (Veröff. a. d. Gebiete d. Medizinalverwaltg. 17. Heft 9) völlig bei u. hebt als besonders wichtig die Unterss. betr. Tränkwasser für das Weidevieh u. betr. Aufnahmefähigkeit der Vorfluter für Salze hervor. Andererseits empfiehlt er für das noch zu erwartende ab-

schließende Gutachten in Sachen der Kaliabwasserbeseitigung vier Punkte zur Berücksichtigung. (Kali 18. 1—5. 31—35. 1924. Berlin.) SPLITTGERBER.

Peter Franke, *Die Entfernung und Gewinnung des Phenols aus größeren Flüssigkeitsmengen*. Zur Befreiung der Abwässer der Zeehen, Gasanstalten usw. von dem darin gel. geliebten Phenol, so daß sie ohne Schaden in die Flüsse u. Bäche abgeleitet werden können, sind mehrere Verff. nebst den dazu gehörigen Apparaten ausgearbeitet worden. Das Phenol wird dem Wasser durch *Benzol*, seine Homologen oder *Trichloräthylen* entzogen u. durch Dest. des Lösungsm. als Rückstand gewonnen. (Gas- u. Wasserfach 68. 244—45. Essen.) BÖRNSTEIN.

L. W. Winkler, *Neflers Reagens ohne Kaliumjodid*. Man löst 1,0 g HgJ₂ + 5,0 g KBr + 2,5 g NaOH in 25 ccm W. von etwa 10° Härte, worauf durch ausgeschiedenes CaCO₃ + Mg(OH)₂ Klärung eintritt, absetzen lassen. Um B. von Nd. bei der Prüfung von *natürlichen Wässern* auf NH₃ zu vermeiden, verwendet man folgende Seignettesalzlsg.: 100 g Seignettesalz in 200 ccm W. gel., werden durch Watte filtriert u. nach Zusatz von 1,0 g NaOH 10 Min. gekocht, abgekühlt u. auf 250 ccm gebracht. Nach Erkalten schüttelt man mit 0,2 g HgJ₂, läßt absetzen u. zieht am andern Tage die klare Fl. ab. — Zur maßanalyt. Best. des NH₃ durch Farbenvergleich ist das neue Reagens weniger geeignet. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.-u. Genußmittel 49. 163—65. Budapest.) GROSZFELD.

Elliott Company, Pittsburgh, Pa., übert. von: **William H. Walker**, Bridgton, Maine, *Reinigen von Wasser*. Man vermischt das W. mit gemahlenem calc. Magnesit, wodurch die im W. enthaltenen kolloidalen Stoffe koaguliert werden, u. filtriert dann durch eine Schicht des gleichen Mittels. (A. P. 1533778 vom 27/9. 1920, ausg. 14/4. 1925.) OELKER.

Levis Miller Booth, Plainfield, N. J., *Koagulierungsmittel für die Wasserreinigung*. Zum W. setzt man ein Gemisch von CaCO₃ u. Al₂(SO₄)₃. (A. P. 1535709 vom 29/10. 1918, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

K. Morawe, Berlin-Friedenau, *Reinigung von Flüssigkeiten*. Das Reinigungsverf. von Fl. mittels basenaustauschender Stoffe wird unterbrochen, bevor die letzteren ganz erschöpft sind, u. die Regenerierung dieser Stoffe wird unterbrochen, bevor sie vollständig regeneriert sind. (E. P. 231456 vom 9/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925. Prior. 25/3. 1924.) KAUSCH.

Städtehygiene- und Wasserbangesellschaft m. b. H., Wiesbaden, *Aufbereitung von Abwasserschlamm in Schlammkammern*. Eine der in die eine Kammer eingeleiteten Frischschlammmenge entsprechende Trübwassermenge wird in die andere Kammer übergeführt u. aus dieser durch einstellbare Entnahmevorr. entnommen. (Schwz. P. 109312 vom 4/4. 1924, ausg. 16/3. 1925.) KAUSCH.

Städtehygiene- und Wasserbangesellschaft m. b. H., Wiesbaden, *Ausscheidung der in Abwässern und anderen unrcinen Flüssigkeiten in fein verteiltem Zustand schwebenden, insbesondere kolloidalen Stoffe*. Es wird eine gleichförmige Durchflußgeschwindigkeit je über dem ganzen Querschnitt von Absitzräumen, infolge Zerlegung des Flüssigkeitsstromes in Wasserfäden durch Stoßwrkg. u. Aufteilung an Eintauchstabbörpern bewirkt. (Schwz. P. 109313 vom 9/4. 1924, ausg. 16/3. 1925.) KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

Raduner & Co. A.-G., Horn, Thurgau, Schweiz, *Apparatur zur Durchführung von Verfahren, bei denen Hypochlorite zur Verwendung kommen*, insbesondere *Chloralk*, gek. durch die Verwendung von Al für diejenigen Teile der Apparatur, die dazu bestimmt sind, mit dem Hypochlorit oder mit der Hypochloritlsg. in Be-

rührung zu kommen. (D. R. P. 414188 Kl. 12i vom 25/10. 1924, ausg. 25/5. 1925. Schwz. Prior. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Tubize Artificial Silk Company of America, V. St. A., Schwefelwasserstoff. Man erhitzt S mit Teeröl o. dgl. (Rohpetroleum, Paraffinöl usw.). (F. P. 587440 vom 15/10. 1924, ausg. 17/4. 1925. A. Prior. 15/4. 1924.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh., übert. von: **Herbert Gorke,** Leverkusen, *Sulfurylchlorid*, Cl_2 , wird mit SO_2 in Ggw. von Graphit behandelt. (A. P. 1536708 vom 17/10. 1924, ausg. 5/5. 1925.) KA.

Hans Klencke, Frankfurt a. M., *Herstellung von Sulfat nach dem Hargreavesverfahren*, dad. gek., daß die Eigenwärme des bei der Verbrennung des S entstehenden SO_2 zur Beheizung der Apparatur in der Weise herangezogen wird, daß die h. Gase zuerst zur mittelbaren u. darauf zur unmittelbaren Erhitzung des Reaktionsraumes dienen. (D. R. P. 413711 Kl. 12i vom 21/7. 1923, ausg. 18/5. 1925.) KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: **Rudolf Weybrecht** (+) und **Heinrich Emrich**), Höchst a. M., *Vorrichtung zur getrennten Zuführung von Salz und Schwefelsäure in mechanische Sulfatöfen*. 1. gek. durch eine mit der Rührwerkswelle rotierende, im Ofeninnern angeordnete schräge Fläche, auf welche das durch den Einfallschacht zugebrachte Salz auffällt. — 2. dad. gek., daß der schrägen Fläche die Form eines Löffels oder einer Rinne gegeben ist. (D. R. P. 413720 Kl. 12i vom 27/11. 1923, ausg. 22/5. 1925.) KAUSCH.

Lodge-Cottrell, Ltd., Birmingham, übert. von: **Lurgi Apparatebau-Ges.,** Frankfurt a. M., *Schwefelsäure*. Die während der elektr. Staubabscheidung abgekühlten Röstgase werden vor Eintritt in die Kammern durch die in einer Denitriervorr. (Schmiedeltype) erzeugte Hitze wieder erwärmt. (E. P. 231536 vom 31/3. 1925, Auszug veröff. 27/5. 1925. Prior. 31/3. 1924.) KAUSCH.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig, Elbe, Tschechoslowakische Republik, *Vollständige Reinigung von Röstgasen*. (D. R. P. 413820 Kl. 12i vom 11/8. 1922, ausg. 16/5. 1925. — C. 1924. II. 1260.) KAUSCH.

Aloformia, Italien, *Jod und Brom aus Naturwässern und Krystallisationsmutterlaugen*. Man setzt die Fl. der Einw. von Cl_2 aus u. emulgiert die M. dann mit einer Fl. der Paraffinreihe. (F. P. 586583 vom 25/9. 1924, ausg. 30/3. 1925. It. Prior. 5/10. 1923.) KAUSCH.

Nobel's Explosives Company Limited, Ayrshire, Schottland, *Hydrazin*. Kurzes Ref. nach E. P. 199750; vgl. C. 1923. IV. 791. Nachzutragen ist folgendes: Als Katalysator bei dem Verf. dient ein durch Hydrolyse von Leim mit HCl u. nachfolgendem Zusatz von NaOH bis zur alkal. Rk. auf Phenolphthalein erhaltliches *Spaltungsprod.*, wahrscheinlich aus zwischen Peptonen u. Aminosäuren liegendes Verbb. bestehend. Bei dem Verf. wird nur eine geringe Menge NH_3 benötigt. Ferner ist eine Dest. des Rohhydrazins zur Wiedergewinnung von NH_3 entbehrlich u. ein ununterbrochener Arbeitsgang möglich. Durch die Anwendung des besonderen Katalysators wird außerdem ein Schäumen der Fl. vermieden, so daß die aus einem röhrenförmig ausgebildeten Reaktionsturm, in dessen oberem Teil wss. NH_3 - u. Alkalihypochloritlg. derart eingeführt werden, daß sie auf einem verhältnismäßig langen Wege in inniger Berührung mit frischem konz. NH_3 bleiben u. schließlich zur Vollendung der Umsetzung in einen darunter gelegenen Teil gelangen, in welchem die Fl. gezwungen ist, längere Zeit zu verweilen, bestehende Vorr., die doppelte Menge Fl. enthalten kann, als eine ebenso große, die mit gewöhnlichem Leim oder Gelatine als Katalysator arbeitet. (D. R. P. 413726 Kl. 12q vom 15/12. 1922, ausg. 15/5. 1925. E. Prior. 29/12. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

Georg Kaßner, Münster i. W., *Oxydation von Ammoniak*. (D. R. P. 414141 Kl. 12i vom 1/4. 1923, ausg. 26/5. 1925. — C. 1924. II. 1260.) KAUSCH.

Franz Fischer, Mülheim, Ruhr, *Herstellung von Adsorptionskohle*, dad. gek., daß lignitische Braunkohle (Lignit) nach beendeter Verkokung noch einer besonders langen, über 12 Stdn. währenden Ausglühung in nicht oxydierender Atm. unterworfen wird. (D. R. P. 413821 Kl. 12i vom 3/11. 1922, ausg. 16/5. 1925.) KA.

Industrial Chemical Company, New York, übert. von: **Leonard Wickenden**, Fenshing, N. Y., *Entfärbungskohle*. Verkohltes Material wird in einer $MgCl_2$ -Lsg. gekocht u. bei 800—900° in Ggw. von CO_2 geglüht. (A. P. 1535798 vom 16/8. 1919, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Adam-Verfahren G. m. b. H., Hamburg, *Herstellung von reinem Kohlenoxyd* aus CO_2 , 1. dad. gek., daß zur Zerlegung der CO_2 fl. Fe als Zwischenmittel benutzt wird, wobei gleichzeitig O_2 in das fl. Fe behufs B. von Fe-Oxydul geleitet wird, dessen O_2 zur Verbrennung des C eines Koksblockes zu CO dient. — 2. dad. gek., daß die zu verwendende CO_2 in einem mit dem Generator in Verb. stehendem Raume überhitzt wird, in dem infolge seiner Verb. mit dem Generator eine mit einer Schutzdecke von Schlacke versehene Schicht fl. Fe enthalten ist. — 3. Vorrichtung, gek. durch einen fl. Fe aufnehmenden Generator, der eine Zuführungsleitung für O_2 u. einen Koksblock aufweist. — 4. Verf. dad. gek., daß die Menge des zugeführten O_2 so groß gewählt wird, daß die bei Verbrennung des Fe mit dem O_2 erzeugte Wärmemenge die Wärmeverluste des Gesamtverf. deckt. (D. R. P. 413776 Kl. 12i vom 19/12. 1923, ausg. 26/5. 1925.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Alfred Stock**, Berlin-Dahlem), *Gewinnung von Schwefelkohlenstoff*, dad. gek., daß COS oder dieses enthaltende Gase bis zur B. von CS_2 auf etwa 300° oder darüber, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, erhitzt werden. (D. R. P. 413718 Kl. 12i vom 1/4. 1924, ausg. 14/5. 1925.) KAUSCH.

Arthur Walter, Mückenberg, Kr. Liebenwerda, *Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen*. 1. dad. gek., daß zur Erhitzung des C Lichtbogenwiderstand u. zur Erhitzung u. Vergasung des S eine besondere Widerstandsbeheizung verwendet wird. — 2. dad. gek., daß die Widerstandsbeheizung in Parallelschaltung zum Lichtbogen zur Regulierung der erforderlichen Reaktionstemp. verwendet wird. — 3. Elektrischer Ofen, dad. gek., daß in seinem oberen Teil durch die Strahlungswärme des Ofens beheizte Trockenkammern vorgesehen sind. (D. R. P. 413777 Kl. 12i vom 24/10. 1922, ausg. 16/5. 1925.) KAUSCH.

Edgar Arthur Ashcroft, London und Waye b. Ashburton, England, *Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Behandlung geschmolzener Metallsalze behufs Gewinnung der Metalle und Säureradikale*. Aus geschmolzenen Metallsalzen werden die Metalle, die leichter sind als der geschm. Elektrolyt, wie z. B. $MgCl_2$, dad. gewonnen, daß das leichte Metall (Mg) in einem ersten Elektrolysiervorgang in eine Legierung mit einem schweren Metall, z. B. Pb übergeführt wird mit Hilfe einer Reihe elektr. Elemente, die in einem feuerfesten Aufnahmebehälter für den Elektrolyten eingebaut sind, worauf in einem zweiten Elektrolysiervorgang freies Metall ausgeschieden wird. (E. P. 215872 vom 27/2. 1923, ausg. 12/6. 1924, Zus. zu E. P. 198024; c. 1923. IV. 448. Schwz. P. 108415 vom 23/2. 1924, ausg. 16/1. 1925. E. Prior. 27/2. 1923. Zus. zu Schwz. P. 102578; C. 1924. I. 2728.) KAUSCH.

Tubize Artificial Silk Company of America, V. St. A., *Alkalisulfhydrate*. Man läßt H_2S durch eine Erdalkaliverb. ($Ca(OH)_2$), die sich in einer Alkalisulfatlg. in Suspension befindet, absorbieren. (F. P. 587402 vom 14/10. 1924, ausg. 17/4. 1925. A. Prior. 17/3. 1924.) KAUSCH.

Emil Hene, Staßfurt, *Herstellung von Natriumthiosulfat*, 1. dad. gek., daß man $K_2S_2O_8$ mit Na_2SO_4 umsetzt. — 2. dad. gek., daß man aus den beiden Körpern zunächst eine Lauge von etwa 48° Bé. herstellt, diese vom Rückstande befreit, auf über 50° Bé., zweckmäßig 51—53° Bé., eindampft, nach Klärung zur Krystallisation

bringt u. den übrigbleibenden Rest einem neuen Ansatz zufügt. (D. R. P. 413775 Kl. 12i vom 27/3. 1924, ausg. 15/5. 1925.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Conway Freiherr von Girsewald und Hans Weidmann, Frankfurt a. M., *Gewinnung von Lithiumsalzen aus Endlaugen* der Verarbeitung von Lithiumglimmer usw., dad. gek., daß man das Li zur Trennung von den vorhandenen Alkalien als Fluorid fällt u. dieses dann mit den anorgan. oder organ. Salzen oder Verb. solcher Metalle umsetzt, deren Fluoride unlöslicher sind als LiF. (D. R. P. 413721 Kl. 12i vom 10/3. 1922, ausg. 14/5. 1925.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges. (Erfinder: Hans Weidmann), Frankfurt a. M., *Gewinnung von Lithiumsalzen aus lithiumhaltigen Phosphat-Mineralien*, wie z. B. Amblygonit, Tryphillin usw., dad. gek., daß man die Erze mit neutralen Alkalisulfaten bis zum Schmelzen erhitzt u. das erhaltene Reaktionsprod. in an sich bekannter Weise auf Li-Salze aufarbeitet. (D. R. P. 413722 Kl. 12i vom 13/12. 1923, ausg. 22/5. 1925.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges. (Erfinder: Hans Weidmann), Frankfurt a. M., *Gewinnung von reinen Lithiumsalzen aus technischen Lithiumlaugen*, dad. gek., daß man die Verunreinigungen mit Alkalicarbonat, -phosphat, -fluorid oder einem Gemenge dieser Salze füllt, von der Lauge trennt u. das Li in an sich bekannter Weise als reines Carbonat, Phosphat oder Fluorid aus den gereinigten Laugen zur Abscheidung bringt. — 2. dad. gek., daß man als Alkalisalz zur Fällung der Verunreinigungen Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , LiF oder Gemenge dieser Salze verwendet. (D. R. P. 413723 Kl. 12i vom 22/2. 1924, ausg. 14/5. 1925.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Deutschland, *Entschwefelung von technischem Bariumcarbonat*. Man erhitzt das BaCO_3 mit einem Alkalicarbonat oder -bicarbonat in Ggw. von W. u. zweckmäßig unter Druck. Hierauf wird das BaCO_3 gewaschen. (F. P. 28824 vom 18/3. 1924, ausg. 8/4. 1925. D. Prior. 5/4. 1923. Zus. zu F. P. 555732; C. 1923 IV. 792.) KAUSCH.

Salzbergwerk Heilbronn Akt.-Ges., T. Lichtenberger und K. Flor, Heilbronn a. N., *Alkalialuminate*. Ein Gemisch von 6NaCl u. $1\text{Al}_2\text{O}_3$ wird mit Dampf bei $500\text{--}600^\circ$ behandelt, wobei ein Katalysator (Salz des Mn, Cu, Cr, Mg) zugesetzt werden kann. Das erhaltene poröse Aluminat wird mit CO_2 zers.; es entsteht Al_2O_3 . (E. P. 231147 vom 24/2. 1925, Auszug veröff. 13/5. 1925. Prior. 19/3. 1924.) KAUSCH.

Louis Gabriel Patrouilleau und Société Alumine & Dérivés, Frankreich, *Tonerde und Aluminiumsulfat*. Bauxit wird mit H_2SO_4 behandelt, die erhaltene Lsg. mit Fe_2O_3 erhitzt, verd., das bas. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gefällt, abfiltriert u. mit H_2SO_4 in n. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ übergeföhrt. (F. P. 586684 vom 29/9. 1924, ausg. 1/4. 1925.) KAUSCH.

Jean Marie Auguste Brunel, Frankreich, *Tonerde und Aluminiumsulfat*. Pulverisierter Bauxit o. dgl. wird geglöhrt in Ggw. von H_2SO_4 , HNO_3 usw., dann mit sd. wss. HCl behandelt, auf die Lsg. Cl_2 einwirken gelassen u. dann letztere mit HCl-Gas gesätt. Es scheidet sich wasserhaltiges kristallisiertes AlCl_3 ab, das mit Wasserdampf geglöhrt oder mit H_2SO_4 behandelt wird. (F. P. 587199 vom 19/12. 1923, ausg. 14/4. 1925.) KAUSCH.

Louis Gabriel Patrouilleau und La Société Anonyme Alumine, Frankreich, *Aluminiumsulfat und Tonerde*. Man oxydiert in der $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. die l. Fe-Sulfate zu bas. unl. Salzen durch PbO_2 o. dgl. (F. P. 28821 vom 17/3. 1924, ausg. 8/4. 1925. Zus. zu F. P. 577422; C. 1925. I. 1359.) KAUSCH.

Louis Petit Devacelle, Frankreich, *Aluminiumsulfat direkt aus Ton, Bauxit, Kaolin usw.* Die mit H_2SO_4 behandelten Rohstoffe werden mäßig calciniert u. dann

wird das $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ von dem FeSO_4 getrennt. (F. P. 587 631 vom 29/12. 1923, ausg. 21/4. 1925.)

KAUSCH.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

J. G. Lipman, A. W. Blair und A. L. Prince, *Feldversuche über die Verwertbarkeit stickstoffhaltiger Düngemittel*. Vff. beurteilten ihre Verss. unter Berücksichtigung des Trockengewichts, % N in der Trockensubstanz, Gesamtstickstoffzugabe, % N wieder gewonnen u. % N im Boden. Besonderer Wert wird auf die Unters. des Einflusses von CaO auf mit stickstoffhaltigen Düngemitteln behandelten Boden gelegt. Vff. bestätigen bekannte Tatsachen, wie großer Verlust an N im Boden, Kalkzugabe für physiol. saure Dünger $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, geringe Ausnutzung der N-Dünger. (Soil Science 19. 57—79.)

HAASE.

Hj. von Feilitzen, *Felddüngungsversuche in Schweden 1923*. Von den angestellten 1004 Verss. waren 18,7% mißlungen, vom Rest 39,9% zuverlässig. Die Rk. der Böden wurde mit Lackmus oder nach COMBER geprüft; ca. 70% waren sauer, 15% neutral u. 15% alkal. Es folgt eine Übersicht über die Rentabilität bei Anwendung verschiedener Dünger auf verschiedenen Böden. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 195—99.)

HAASE.

C. T. Hirst und J. E. Greaves, *Einfluß der Düngung und Bewässerung auf den Kohle-, Phosphor-, Calcium- und Magnesiumgehalt des Bodens*. Düngung erweitert das C-N-Verhältnis, während Bewässerung es verengert. Der zugesetzte Phosphor fand sich in den oberen Bodenschichten reichlicher als in tiefer gelegenen. Es zeigte sich, daß also die Bewässerung eine Erhöhung der PO_4 -Konz. der oberen Bodenschicht bewirkt. — Der ungedüngte Boden verlor mit zunehmender Tiefe steigende Menge CaO. Durch Düngung wurde der Verlust erhöht, aber nicht in demselben Maße, wie durch Bewässerung. MgCO_3 wird entsprechend seiner höheren Löslichkeit schneller als CaCO_3 ausgewaschen. Das Ca-Mg-Verhältnis wird durch organ. Düngung wie durch Bewässerung erweitert. (Soil Science 19. 87—97.)

HAASE.

Robert L. Jones und F. R. Pember, *Untersuchung des Düngernährwertes durch Gerste, Weizen und Hafer bei Boden- und Wasserkulturen*. Vff. vergleichen Topfverss. mit Wasserkulturen, u. zwar wird der Maximalverbrauch an N, P, K genau bestimmt. Es wurde gefunden, daß die N-Menge, die in beiden Medien verbraucht wurde, prakt. gleich war für alle Getreidearten, d. h. Gerste, Weizen u. Hafer. — Vff. prägen die Worte „Optimumwachstum“ u. „Suboptimumwachstum“, worunter sie diejenige Menge Trockensubstanz verstehen, deren Verhältnis von Stroh zu Korn sich bei Zugabe von N, P u. K nicht ändert. „Suboptimum“ versteht sich danach von selbst. — Bei „Suboptimum“-Wachstumsverss. ergaben sich zwischen den einzelnen Getreidearten geringe Unterschiede. Bei den „Optimum“-Wachstumsverss. ergab sich, daß alle drei Getreide in Wasserkulturen $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ mal soviel Phosphorsäure in der Trockensubstanz enthielten, als die Gefäßverss. unter den gleichen Bedingungen. Die Pflanzen der Gefäßverss. ergaben mehr Korn im Verhältnis zum Stroh als die Pflanzen aus Wasserkulturen. Was die einzelnen Ionen anbetrifft, wie Fe, Al, Ca, Mg, K, so konnten keine einheitlichen Linien angegeben werden, zu mindest was das Wachstum anbetraf. (Soil Science 19. 169—99.)

HAASE.

Ray E. Neidig und H. P. Magnuson, *Alkalistudien. II. Wie Luzerne, Roggen und Süßklee Alkali in Idahoböden verträgt*. (Vgl. Soil Science 16. 295; C. 1925. I. 1789.) Topfverss. mit Luzerne in Böden, die NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 einzeln oder in verschiedenen Kombinationen enthielten, ergaben, daß Luzerne maximal 0,6% Na_2CO_3 verträgt, NaCl nur bis zu 0,2%, während Na_2SO_4 bis 0,9% ohne Einfluß ertragen wird. Bis zu 0,15% übt Na_2CO_3 eine Reizwrkg. auf das Wachstum aus, desgl. Na_2SO_4 bis 0,37%. 2 bis 3 Salzkombinationen wirkten meist giftig, besonders

diejenigen mit NaCl-Gehalt. — Der Einfluß der Alkalisalze ist auf die keimenden Pflanzen größer, als auf die schon weiter entwickelten, auch hier wirkt NaCl am giftigsten, dann folgt Na_2CO_3 u. endlich Na_2SO_4 . — Die abgeernteten Böden wurden durch Regen ausgewaschen u. zum Anbau von Roggen u. Süßklee benutzt. Roggen war sehr empfindlich gegen Alkalisalze, besonders gegen Na_2CO_3 . Süßklee reagierte nicht auf Alkalisalze. (Soil Science 19. 115—24.) HAASE.

Sidney B. Haskell, *Verwertbarkeit von Kali des Untergrundes*. Vf. untersuchte einen feinen, sandigen Lehm, u. zwar die Ackerkrume u. den Untergrund in Abständen von je 1 Fuß Tiefe. Der Gehalt an säurelös. Kali nimmt u. fast das 6-fache mit zunehmender Tiefe zu. Die Düngung der Proben war Volldüngung ohne Kali. Vf. schloß dann aus dem Gehalt an K in der Trockensubstanz bei annähernd gleicher Größe der Ernten auf die Verwertbarkeit des Kalis aus dem Untergrund. Er konnte keinen Mangel beobachten, ebenso lieferten die Untergrundböden Maximalerträge, ja sogar scheint das Kali, neben größerer Menge, auch leichter aufnahmefähig zu sein. (Soil Science 19. 105—14.) HAASE.

C. H. Spurway, *Faktoren, die die Löslichkeit des Phosphors im Boden bedingen — saure Phosphatmischungen*. Vf. behandelte 4 sandige Lehm Böden verschiedener Rk. mit CaCl_2 -, MgCl_2 u. KCl -Lösungen, den Böden setzt er CaHPO_4 in verschiedenen Mengen zu. — KCl vermehrt die Löslichkeit erheblich, MgCl_2 tut dasselbe auch fast immer, nur CaCl_2 vermindert die Löslichkeit in alkal. u. neutr. Böden, in sauren dagegen ist bei geringen Phosphatgaben eine Steigerung zu verzeichnen. (Soil Science 19. 399—405.) HAASE.

W. H. MacIntire und **W. M. Shaw**, *Die ternären Systeme $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ und $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ als Erklärung für das Zurückhalten von Sulfaten in stark gekalkten Böden*. Vff. benutzten zu ihren Verss. keinen natürlichen Boden, sondern Quarzsand, dem sie Fe_2O_3 u. Al_2O_3 zugesetzt hatten. Als Sulfate dienten Bodensulfate, Regensulfate u. Sulfate, die durch Zugabe von FeSO_4 , Pyrit u. Schwefel entstehen; als Kalk wurde gewöhnlicher Handelskalk u. reiner Kalk benutzt. — Da Quarz u. gefällte SiO_2 prakt. nichts absorbierten, konnten diese Fehler vernachlässigt werden. — Sie fanden, daß Fe_2O_3 allein wenig SO_4 absorbierte, dagegen viel in Ggw. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ebenso verhielt sich Al_2O_3 , nur war hier der Verlauf der Absorption ein rascherer. Al_2O_3 wie Fe_2O_3 „absorbierten“ auch CaO , was aus der Absorptionsisotherme ersichtlich ist, daher nahmen Vff. eine chem. Bindung an; sie kamen zu Verb. wie $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usw. u. $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$. In Ggw. von CaSO_4 , tritt dieses auch in die Verb. ein. ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 33\text{H}_2\text{O}$). Das Eisensalz ist analog gebaut. Die Löslichkeiten der verschiedenen Stoffe wurden in wss. Lsgg. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. CaSO_4 untersucht. Der Krystallbau einiger isolierter Verb. wird angegeben, desgleichen Mikrophotographien derselben. (Soil Science 19. 125—51.) HAASE.

Sven Odén, *Die Größenverteilung der Bodenpartikel und die Methoden ihrer Gewinnung*. Vf. entwickelte eine Theorie der Suspensionen; er berücksichtigt aber nur diejenigen Eigenschaften einer Suspension, die als Funktionen der Größenverteilung der Partikel aufzufassen sind. Solche Eigenschaften sind, Änderung der D., Änderung des hydrostat. Drucks, Änderung des Gewichts der suspendierten Phase, Gewicht der Sedimentation, Sedimentationsgeschwindigkeit. Vf. beschreibt eingehend die bisher benutzten App. u. diskutiert deren Vor- u. Nachteile u. bespricht auch einen App. eigener Konstruktion. (Soil Science 19. 1—36.) HAASE.

O. B. Williams, *Quantitative und qualitative Bestimmung der Bakterienflora einiger jungfräulicher und bebauter Texasböden*. Die Bakterienflora ist in bebauten, wie in jungfräulichen Böden qualitativ prakt. gleich. Die Bakterienzahl ist fast stets in jungfräulichen Böden größer, als in bebauten Böden; vermutlich wegen der Anhäufung von Giftstoffen durch langdauernden Anbau ein u. derselben

Frucht. — Der *Bacillus subtilis* konnte nie isoliert werden, er scheint auch keine Sporen zu bilden, die sich in der Luft befinden, wie es sonst die meisten der Bakterien tun. — Aerobe Bakterien sind im Boden weniger häufig; es konnten im ganzen 29 isoliert werden. — Gasentwickelnde Bakterien wurden nicht isoliert im Gegensatz zu den Befunden anderer Forscher. (Soil Science 19. 163—68.) HAASE.

C. B. Lipman und L. J. H. Teakle, *Die Fixierung von Stickstoff durch Azotobakter in einer verdrängten Bodenlösung und in dem Bodenrückstand*. *Azotobacter chroococcum* fixiert den Stickstoff in der verdrängten Bodenlösung, wie in dem verbliebenen Bodenrückstand ohne Zugabe von A. oder Zucker, die Wrkg. ist sogar viel größer in den beiden erstgenannten als in den letztgenannten Medien. *Azotobacter* fixieren in der verdrängten Bodenlösung mehr als 1 mg N auf 40 mg C; u. im Bodenrückstand 1 mg N auf 70 mg C. Bei Betrachtung nur des verwertbaren C-Gehaltes des Bodens wird das Verhältnis noch günstiger. (Soil Science 19. 99 bis 103.) HAASE.

William M. Gibbs, H. W. Batchelor und H. P. Magnuson, *Wirkung von Alkalisalzen auf die Bakterientätigkeit im Boden*. I. bis III. Mitt. I. *Ammoniakbildung*. Vff. untersuchen die Wrkkg. von Na_2CO_3 , NaCl, Na_2SO_4 auf einen neutralen Lehm-boden; u. zwar die einzelnen Salze für sich, oder auch 2 bzw. 3 zusammen. Als Kriterium der Veränderung diente die NH_3 -B., die durch Analyse der wasserl. Salze festgestellt wurde. — Die Salzwrkg. wurde sofort nach der Zugabe, nach über 9 Monaten u. nach weiteren 15 Monaten festgestellt u. gefunden, daß Na_2CO_3 die NH_3 -B. sofort beschleunigt; die Beschleunigung wird bei den späteren Proben noch markanter. NaCl wirkt anfangs giftig, später aber fördernd. Na_2SO_4 wirkte giftig in den ersten beiden Proben, in der letzten aber als Reizstoff. Die Verss. mit 2 Komponenten, zeigten stets eine Giftwrkg. in den ersten beiden Proben, meist jedoch auch noch in der letzten. Die 3 Salze kombiniert ergaben eine Giftwrkg. bis zum Schluß; die letzte Probe war sogar noch giftiger als die vorletzte. Das Ergebnis war um so bemerkenswerter, als keins der Salze allein in späteren Proben eine Giftwrkg. zeigte. — Eine Beziehung zwischen der Giftwrkg. u. der gesamten, wiedergewinnbaren Salzmenge bestand nicht.

II. *Nitratbildung*. Vff. behandeln einen neutral. Lehm mit Na_2CO_3 , NaCl, Na_2SO_4 allein u. in verschiedenen Kombinationen, u. sie bestimmen die Wrkg. der Salze aus dem Grade der Nitratbildung aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die Unterss. fanden sofort, nach über 9 Monaten, nach weiteren 14 Monaten statt, indem die wasserl. Salze bestimmt werden. — Na_2CO_3 beförderte bei 0,2% die NO_3 -B. sofort; 0,4% ohne Erfolg, darüber giftig. Konz. von ca. 0,11—0,39% beschleunigten in allen Perioden die NO_3 -B. — NaCl verhielt sich leicht giftig, selbst bei 0,1%; die Giftwrkg. war in allen Perioden zu finden. Na_2SO_4 in Gaben von 0,2—0,4% beschleunigten die NO_3 -B., während 0,6—0,9% sie verzögerten. Die Giftwrkg. verschwand in der ersten u. zweiten Periode, u. trat in der dritten bei allen Konz. auf. — Na_2CO_3 bekämpfte die schädliche Wrkg. von NaCl in allen Perioden. Genau so verhält sich $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Alle drei Salze zusammen, wobei Na_2CO_3 überwiegt, fördern, bei zu wenig Na_2CO_3 schaden sie.

III. *Ammoniak-, Nitratbildung und Ernteertrag*. Vff. behandeln einen neutralen feinen Lehm mit NaCl, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 allein u. in verschiedenen Kombinationen, um den Einfluß derselben auf die NH_3 -B. aus Blut, die NO_3 -B. aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. das Wachstum wie den Ertrag an Weizen zu bestimmen. — Na_2CO_3 förderte in der ersten Periode die NH_3 - wie die NO_3 -B., aber es wirkte auf das Pflanzenwachstum giftig. In der zweiten übte es die gleiche Wrkg. auf NH_3 u. NO_3 aus; die Pflanzen zeigten Besserung bei den geringsten Konz., d. h. unterhalb 0,2%. NaCl, zuerst gegen NH_3 - u. NO_3 -B. leicht giftig, gegen Pflanzen nur bei 0,288% giftig; in der letzten zweiten Periode dagegen wirkte NaCl fördernd auf die Pflanzen; gegen NH_3

u. NO_3 war das Verh. gleich. Na_2SO_4 war anfangs gegenüber der NH_3 -B. giftig, gegen die NO_3 -B., wie gegen den Pflanzenertrag prakt. ohne Einfluß. In der Periode war das Salz leicht giftig gegen NH_3 - u. NO_3 -B., dagegen fördernd auf das Pflanzenwachstum. — Die Zweisalzkombinationen verhielten sich den Pflanzen wie der NH_3 -B. gegenüber giftig; die NO_3 -B. wurde befördert. In der zweiten Periode ließ die Giftigkeit für NH_3 nach, beförderte erheblich das Pflanzenwachstum u. vermehrte im allgemeinen die Nitratproduktion. Dreisalkombinationen verhielten sich ähnlich. (Soil Science 19. 343—56. 357—66. 371—79.) HAASE.

J. C. Russel, E. G. Jones und G. M. Bahr, *Temperatur und Feuchtigkeit als Faktoren der Nitratbildung*. Vf. untersuchten die Nitratbildung in Temp.-Gebieten zwischen 5 u. 55°, bei Feuchtigkeitsgehalten von lufttrocken bis $\frac{3}{4}$ Wasserkapazität. NO_3 -B. ist bei 5° gering, hat ein Maximum bei 35° u. hört bei 55° auf. Mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt, nimmt die NO_3 -B. zu. — Die Bildungsgeschwindigkeit von Nitrat in den einzelnen Böden ist sehr verschieden. (Soil Science 19. 381—98.) HAASE.

E. B. Powell, *Bodenkolloide als einfache Suspensionen*. Vf. widerlegt durch seine Verss. die Theorie von BOUYOUCOS. B. erklärte die Abhängigkeit der Durchflußgeschwindigkeit von H_2O durch Böden von der Temp. mit einem Quellungsvorgang der Bodenkolloide. — Vf. bestimmte die Viscosität einer solchen Bodenlösung u. fand, daß die Kurve von der des reinen Wassers kaum verschieden ist u. sich ihr mit steigender Temp. ständig nähert. Die Fluiditätskurve ist fast eine gerade Linie, wie sie reinen Suspensionen zukommt. Bei keiner Temp. zwischen 0 u. 90° wurde ein Anzeichen gefunden, das auf die Anwesenheit von Kolloiden hinwies. (Soil Science 19. 407—9.) HAASE.

F. Terlikowski, *Über die schädlichen Einflüsse des toten Untergrundes auf das Wachstum der Pflanzen*. Es war bekannt, daß Böden des diluvialen Horizontes, wie auch Geschiebemergel bei Anwendung physiolog. saurer wie auch physiolog. neutraler Salze schädlich auf das Wachstum der Pflanzen wirkten. Die Schäden bestanden in einem Gelbwerden u. Welken der jungen Pflanzen; später kehrte das normale Aussehen zurück, aber die Ernte blieb beeinträchtigt. Die Bodenproben, die man im Frühjahr entnahm, waren schädlicher, als die im Sommer u. Herbst entnommenen. Es wird dies mit einer Zers. der schädlichen Substanz, besonders organ. Substanz, erklärt. Zugabe von alkal. Substanzen, wie Na_2CO_3 u. K_2CO_3 hob die schädliche Wrkg. auf. Dieselbe muß also saurer Natur sein. — Das V. dieser Substanzen im diluvialen Horizont ist zu den Ursachen der schädlichen Wrkg. des toten Untergrundes zu zählen. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 201 bis 202.) HAASE.

W. H. MacIntire, W. M. Shaw und J. B. Young, *Die Rolle des Siliciums bei der Bekämpfung der durch Magnesium hervorgerufenen Giftwirkung*. Vf. fanden, daß die bekannte Giftwrkg. des Mg, wenn es in Form von MgO oder MgCO_3 vorliegt, durch Zugabe von hydratisierter, gefällter Kieselsäure bekämpft werden kann. Tabak diente als Versuchspflanze. Am deutlichsten war die Wrkg. zu sehen, wenn MgO u. SiO_2 zusammentrafen; hier wurde eine chem. Bindung angenommen. Im Laufe der Zeit wird alles MgO in MgCO_3 in Mg-Silicate umgewandelt. (Soil Science 19. 331—41.) HAASE.

B. Rensch, *Eine neue Methode zur Bekämpfung der Rübennematoden*. Es war bekannt, daß die Nematoden von den Sekreten der Rübenwurzeln angelockt wurden. Diese Sekrete mußten also eine Reizwrkg. auf die Cysten ausüben, was durch Verss. bestätigt wurde. — Bei der optimalen Temp. von 25° schlüpften anfangs viele Larven aus den Cysten, nach 10—16 Tagen nur sehr wenige. Wurden jetzt Sekrete von Rübenwurzeln hinzugegeben, so trat ein neues Massenschlüpfen ein, synthet. Reizstoffe übten die gleiche Wrkg. aus. Benutzt wurden Präparate von

SCHERING in Konz. von 0,025—0,05%. — Vf. empfiehlt die Larven durch Reizstoffe im Herbst, wenn sich keine befallfähigen Wurzeln im Boden befinden, hervorzulocken, welche dann, da sie sich frei im Boden nicht ernähren können, absterben. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 214—16.) HAASE.

George Bouyoucos, *Die Benetzungswärme als neues Bestimmungsmittel der Kolloidalanteile des Bodens*. Die Methode des Vfs. gleicht der von M. S. ANDERSON (Journ. Agricult. Research. 28. 927; C. 1925. I. 759) u. besteht erstens in der Best. der Benetzungswärme in einem Calorimeter mit Hilfe des Beckmanthermometers u. zweitens in dem Extrahieren eines Teiles der kolloiden Substanz u. der Best. deren Benetzungswärme. Mit Hilfe der Formel:

$$\frac{\text{Benetzungswärme in cal pro Boden}}{\text{Benetzungswärme in cal pro Kolloid}} \times 100$$

kann der Gesamtkolloidgehalt errechnet werden. — Bei Sandböden wurde gefunden 17,67% Kolloid, bei einem Tonboden 70,56%; im allgemeinen enthalten Lehm u. toniger Lehm mehr als 50% Kolloid. — Das kolloide Material scheint in den einzelnen Böden konstant zu sein, u. kann nur schwer geändert werden. (Soil Science 19. 153—62.) HAASE.

D. Meyer, *Der Gehalt schlesischer Böden an wurzellösllichen Nährstoffen*. Vf. empfiehlt häufigere Anwendung der NEUBAUER-Veress. zur Prüfung der Kali- u. Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden, weil dadurch der Landwirt ökonomischer arbeiten kann. (Ernährung d. Pflanze 21. 101—2. Breslau.) HAASE.

Sven Ludvig Alexander Odén und **Franz Sekera**, Stockholm, *Düngemittel*. Rophosphat wird, falls fluorhaltig nach Verjagung der HF durch H_2SO_4 , mit Torf, der zweckmäßig mit einer kleinen Menge Ätznatronlauge vorbehandelt worden ist, u. einer geringen Menge einer anorgan. Säure, vorzugsweise HNO_3 , vermahlen, die M. auf etwa 200° erhitzt, gegebenenfalls mittels CaO neutralisiert u. mit einer Mischung von geröstetem Pyrit u. Hammerschlag versetzt, längere Zeit der Luft ausgesetzt, getrocknet u. gemahlen. Die H_3PO_4 geht in eine von den Pflanzen verwertbare Form über. (A. P. 1530397 vom 23/4. 1924, ausg. 17/3. 1925.) KÜ.

Yves le Monières de Sagazan, Frankreich, *Düngemittel*. NH_3 enthaltende Gase beliebiger Herkunft werden über Superphosphat geleitet u. das Erzeugnis zwecks Rückverwandlung des entstandenen $Ca_3(PO_4)_2$ in den wasser- bzw. citratl. Zustand mit so viel H_2SO_4 , H_3PO_4 , Superphosphatlg. o. dgl. behandelt, daß die M. eben sauer reagiert. (F. P. 584730 vom 18/10. 1923, ausg. 12/2. 1925.) KÜHLING.

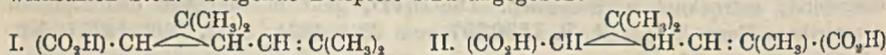
Narcisse Alfred Helouis und **Émile Armet de Lisle**, Frankreich, *Düngemittel*. Stallmist oder beliebige andere Ammoniak enthaltende Stoffe, wie Abwässer der Destillation von Steinköhlen, Torf, Schiefer u. dgl. werden mit MM. behandelt, welche Salze des Mg u. der H_3PO_4 enthalten. Als Salze des Mg enthaltende Stoffe können z. B. Mutterlaugen von der Gewinnung von Seesalz dienen. Das NH_3 der ersterwähnten MM. wird in Form von $Mg(NH_4)PO_4$ gebunden u. dadurch zugleich vor Verdunstung u. infolge seiner Schwerlöslichkeit auch vor dem Fortspülen durch Regenwasser bewahrt. (F. P. 585221 vom 3/11. 1923, ausg. 23/2. 1925.) KÜHLING.

Action-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Karl Marx**, Berlin-Dahlem, **Karl Brodersen** und **Werner Ext**, Dessau i. Anh.), *Haftmittel für Schädlingsbekämpfungsmittel*, dad. gek., daß man hierzu Oxydations- u. Halogenierungsprodd. fossiler Brennstoffe, gegebenenfalls unter Zusatz von festen, in W. l. Klebemitteln, verwendet. — Die oxydierten oder halogenierten fossilen Brennstoffe, wie chlorierte Braunkohle, verleihen auch vollständig trockenen Bekämpfungsmitteln eine gute Haftfähigkeit an den Pflanzen. Ebenso eignen sich fossile Brennstoffe, die vor oder nach der Halogenierung der Einw. von Oxydations-

mitteln, wie HNO_3 , unterworfen wurden. Die feine u. zumal bei den Halogenierungsprodd. äußerst zackige Struktur der Teilchen befähigt sie, das zugemischte Schädlingsbekämpfungsmittel gut aufzunehmen, beim Verstäuben eine ausreichende Schwebefähigkeit zu zeigen u. selbst an glatten Flächen wie Glas, gut zu haften. Gegen die Pflanze sind sie ohne jeden schädlichen Einfluß. Eine Mischung dieser Haftmittel mit einem festen, in W. l. Klebemittel, wie trockener *Kolophoniumseife*, trockener *Zellstoffablauge*, wird nach dem Aufstäuben allmählich klebrig, so daß z. B. kriechende Insekten sich immer stärker mit dem Mittel beladen u. nach kurzer Zeit, selbst ohne Zusatz eines Insekticids, absterben. (D. R. P. 413869 Kl. 451 vom 20/6. 1923, ausg. 18/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Paul Immerwahr, Berlin, *Herstellung von Mitteln zur Vertilgung und Vertreibung von Schädlingen tierischer und pflanzlicher Natur, sowie zur Desinfektion und Vertreibung von Wucherungen*, 1. dad. gek., daß Säuren, welche einen Trimethylenring enthalten, mit Ketonalkoholen, welche einen Fünfring enthalten, vereinigt werden, wonach die gedachten Körper mit Verdünnungs-, Lösungs-, Verteilungs- oder Fixierungsmitteln vermischt werden können. — 2. dad. gek., daß statt der Verb. nach 1. solche aus Tetramethylen-, Pentamethylen- u. Hexamethylen-carbonsäuren mit Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen- u. Octomethylenketonalkoholen gebildet werden, wonach diese mit Verdünnungs-, Lösungs-, Verteilungs- oder Fixierungsmitteln vermischt werden können. — Aus den Blüten von *Pyrethrum cinerariae folium* oder *Pyrethrum roseum*, die im gemahlenden Zustande das sogenannte *pers.* oder *dalmatiner Insektenpulver* bilden, lassen sich die Ester zweier Säuren mit einem Ketonalkohol abscheiden, die als der wirksame Bestandteil des Insektenpulvers erkannt wurden. Es handelt sich um die Ester von zwei Säuren, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (I.) u. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (II.) mit einem ungesätt. Ketonalkohol, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, der einen Fünfring enthält u. in der Regel die Zus. eines *Methylpentadienylcyclopentanolons* besitzt. Durch Vereinigung dieser teils synthet. hergestellten, teils aus dem Naturprod. gewonnenen Verb. zu *Estern* erhält man den dem Naturprod. entsprechenden wirksamen Stoff. Folgende Beispiele sind angegeben:



Man erhitzt das Chlorid der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (I.) 1 Stde. unter Rückfluß mit dem Ketonalkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, bezw. das Anhydrid der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, gegebenenfalls unter Zusatz von Na-Acetat, mit dem Ketonalkohol, erwärmt mit A., neutralisiert mit etwas Na_2CO_3 , filtriert u. dest. das Filtrat unter fast absol. Vakuum, wobei der Ester als Öl gewonnen wird. — Durch Erhitzen des Chlorids der Methylstersäure der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (II.) mit dem Ketonalkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ u. einigen Tropfen Pyridin, Verd. mit A. u. Dest. im Hochvakuum entsteht der entsprechende Diester, schwach gelblich gefärbtes Öl. — Auch die durch Veresterung von Tetramethylen-, Pentamethylen- oder Hexamethylen-carbonsäuren mit Trimethylen, Tetramethylen-, Hexamethylen- u. Octomethylenketonalkoholen erhältlichen Verb. sind in analoger Richtung wirksame Stoffe. — Vermischt man den Ester aus der Trimethylenmonocarbonsäure (I.) u. dem Ketonalkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ mit Strohmehl u. bepudert mit der Mischung einige Schwaben, so zeigen die Tiere nach einigen Minuten Mattigkeit, verlieren die Fähigkeit zu laufen u. sind nach 1 Stde. verendet. — Bestäubt man Flöhe mit einem Gemisch aus Strohmehl u. einem zur Hälfte aus dem Ketonalkoholester der Säure I. u. zur Hälfte aus dem Ketonalkoholester der Säure II. bestehenden Gemenge, so verlieren die Tiere nach kurzer Zeit die Springfähigkeit, können nur noch kriechen, die Bewegungsfähigkeit läßt immer mehr nach u. es tritt der Tod ein. — Mit einer Lsg. des Ketonalkoholesters der Säure II. in Bzl. bespritzte Blattläuse sind nach ca. 1 Stde. verendet. (D. R. P. 413871 Kl. 451 vom 18/10. 1923, ausg. 18/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

E. de Haën A.-G., Seelze b. Hannover (Erfinder: Ernst Willy Schmidt, Hannover), *Verfahren zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen mit Pflanzenschutzmitteln aller Art*, dad. gek., daß das Pflanzenschutzmittel durch eine an eine vorhandene Regenleitung angebaute Leitung an die Stelle seiner Anwendung gebracht u. gegebenenfalls mit der Beregnung zusammen angewendet wird. — Durch das Verf. ist es möglich, selbst größte Flächen weniger wertvoller Kulturen mit Schutzmitteln zu behandeln, indem man die seit neuerer Zeit mit Erfolg in der Landwirtschaft eingeführten Anlagen für künstliche Beregnung weiter ausbaut, u. zwar derart, daß aus einer neben der Regenleitung angebrachten, verhältnismäßig schwach dimensionierten Schutzmittelleitung mit Abzweigungen, das Pflanzenschutzmittel unter Benutzung der für die Beregnung vorgesehenen Kraftanlage verblasen oder verspritzt wird. Ist z. B. die Regenanlage betriebsfertig aufgestellt u. beginnt die künstliche Beregnung, so wird alle 20 Minuten die Regenleitung um einen Anschluß weiter verlegt u. in einem gewissen Abstand hinter der arbeitenden Regenleitung die Schutzmittelleitung an ihre Zuführung angeschlossen u. das staubförmige Mittel in die Luft verblasen. Hierzu wird durch einen neben der Pumpe u. von der gleichen Kraftquelle getriebenen Ventilator Preßluft erzeugt, die in ein die abgemessene Menge des staubförmigen Schutzmittels enthaltendes Gefäß eintritt. Das Schutzmittel wird aufgewirbelt, durchheilt die Leitungen u. tritt durch Düsen aus. Der entstandene Staubnebel senkt sich zu Boden u. bleibt an den angefeuchteten Blättern haften. Ist die gewünschte Menge Staub restlos verblasen, so wird die Leitung abgestellt u. weiter hinter der Regenleitung her verlegt. Es können so nicht nur Kartoffeln u. sonstige Nahrungspflanzen in ausgedehnter Weise wirtschaftlich vor Schädlingen geschützt werden, sondern auch Pflanzennährstoffe u. Unkrautvertilgungsmittel, sei es in fl. oder pulverförmiger Form, den betreffenden Kulturen zugeführt werden. (D. R. P. 414 040 Kl. 451 vom 9/7. 1922, ausg. 22/5. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

H. Altpeter, *Die Herstellung der Flußeisen- und Stahldrähte*. Vf. beschreibt die Anlagen zur Herst. von Flußeisen- und Stahldrähten einschließlich der Nebenbetriebe, wie Glüherei u. Beizerei. Ferner werden die Gefügeverhältnisse u. die daraus sich ergebende Wärmebehandlung eingehend besprochen. Der Arbeit sind eine Anzahl Abbildungen u. Schlibilder beigelegt. (Stahl u. Eisen 45. 569 bis 581. 614—25. Mannheim.)

LÜDER.

T. H. Gant, *Kobalt, seine Gewinnung und einige seiner Anwendungen*. (Chemistry and Ind. 44. 157—61. 191—97. — C. 1925. I. 1905.)

WILKE.

Léon Guillet, *Über die thermische Bearbeitung einiger nickelhaltiger Messinge*. Die untersuchten Legierungen hatten die Zus.: I. 33,16% Cu, 25,97% Ni, 39,82% Zn, 0,11% Pb, 0,91% Fe; II. 40,70% Cu, 23,83% Ni, 35,05% Zn, 0,34% Fe; III. 25,55% Cu, 31,31% Ni, 42,44% Zn, 0,39% Fe. Gewalzt, wiesen sie die Struktur einer festen Lsg. auf, nach Anlassen (850° u. Abkühlen mit der Geschwindigkeit von 13°/Std.) die eines Eutektoids, nach Abschrecken (von 850°) die einer festen Lsg. (Proben I. u. II.) oder (III.) Martensitabscheidungen. Das Abschrecken in der Luft erhöht die Härte der Proben I. u. II. bedeutend stärker als das Abschrecken im W. 30 Min. langes Anlassen bei 400° steigert die Härte. Die Erhitzungs- u. Abkühlungskurven verraten zahlreiche Umwandlungspunkte, deren tiefster bei allen bei 850° abgeschreckten Proben in der Nähe von 100° liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1340—42.)

BIKERMANN.

Metal & Thermit Corporation, Carteret, übert. von: **John H. Deppeler**, Weehawken, V. St. A., *Tiegel zur Ausführung exothermischer Umsetzungen besonders*

von Metallherstellungen durch Reduktionsmittel. Die Tiegel werden aus Metallen, vorzugsweise Fe oder Stahl, gefertigt. Die Reduktionsmasse, z. B. Thermit, wird ohne Zwischenschaltung eines unschmelzbaren Stoffes in den Tiegel gegeben u. zur Rk. gebracht. Die entstehende Schlacke bildet einen dünnen Überzug auf den metall. Tiegelwänden, der diese vor dem Angriff des bei der Rk. entstandenen Metalles schützt. (A. P. 1530359 vom 9/2. 1925, ausg. 17/3. 1925.) KÜHLING.

Westinghouse Lamp Company, V. St. A., Gewinnung hochschmelzender Metalle in Pulverform aus ihren Verbindungen. Die zu reduzierende Verb. wird mit einem Erdalkalimetall, vorzugsweise Ca als Reduktionsmittel, u. einem trockenen Halogenid eines Erdalkali- oder Alkalimetalls, z. B. bei 450° getrocknetem CaCl_2 , als Flußmittel in einer entlüfteten oder mit einem sauerstoff u. stickstofffreien Gase gefüllten Bombe auf Temp. erhitzt, deren Höhe von der Art der zu reduzierenden Verb. u. der Zusätze sowie deren Menge abhängig ist u. z. B. 900—1000° beträgt. Nach beendeter Rk. wird die M. mit W. ausgelaugt. (F. P. 584599 vom 12/8. 1924, ausg. 10/2. 1925.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., Aufarbeiten von metall- besonders kupferführenden Erzen. Die Erze werden mit verd., Eisenoxydsalze enthaltenden Säuren ausgelaugt. Die Ggw. von Eisenoxydsalz begünstigt die Lsg. der metall. Bestandteile, besonders der Kupferverb., außerordentlich. Die erhaltenen, nur noch geringe Mengen Eisenoxydsalz enthaltenden Lsgg. werden dann elektrolysiert. Da die Ggw. von Eisenoxydsalz die elektrolyt. Abscheidung von Cu beeinträchtigt, so wird der Elektrolyt, sobald er 0,25% Eisenoxydsalz enthält, abgezogen, mittels frisch gefällten Cu_2S reduziert, von überschüssigem Cu_2S befreit, wieder elektrolysiert usw., bis die Hauptmenge des Cu abgeschieden ist. Der Elektrolyt wird dann mittels SO_2 reduziert, mittels H_2S vom Rest des Cu befreit, im Filtrat vom Cu_2S das Fe elektrolyt. oxydiert u. die Lsg. wieder zum Ausziehen von Erz benutzt. (A. P. 1528205 vom 19/3. 1915, ausg. 3/3. 1925.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., Vorrichtung zur Behandlung von Erzbrei mit Chlor, Schwefeldioxyd oder ähnlichen Gasen. Der Erzbrei wird von unten her einem geschlossenen, mit Überlauf versehenen Behälter zugeführt, in dessen oberen Teil eine Zuleitung für Cl_2 oder SO_2 u. eine Ableitung für nicht gebundenes Gas mündet, u. in dem sich eine Vorr. befindet, mittels derer der Erzbrei in das Gas hinein verstäubt wird. Von hier aus gelangt der Brei in einen Behälter, welcher durch Scheidewände in Einzelabteilungen geteilt ist, die der Brei nacheinander durch Öffnungen in den Scheidewänden durchfließt, welche in der Nähe des Bodens der Abteilungen angeordnet sind. Im Innern der letzteren befinden sich schnell laufende turbinenartige Rührvorr., die das von unten her zugeführte Gas in innige Berührung mit dem Erzbrei bringen. Pumpen erteilen den Gasströmen den erforderlichen Strömungsdruck. (A. P. 1528206 vom 2/4. 1923, ausg. 3/3. 1925.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., Aufbereitung von Kupfer, Silber, Gold und gegebenenfalls Blei enthaltenden Erzen. Die zerkleinerten Erze werden mit einer wss. Lsg. von FeCl_3 ausgelaugt, welche die Hauptmenge des Cu aufnimmt, die übrigen Metalle aber nicht löst. Die erhaltene Lsg. wird mittels SO_2 reduziert, so lange elektrolysiert, bis das anod. entstehende Cl_2 das überschüssige SO_2 oxydiert hat, dann abgezogen, wieder mit SO_2 reduziert u. elektrolysiert usw., bis die Hauptmenge des Cu abgeschieden ist. Der Rest des Cu wird mit H_2S gefällt, das Filtrat vom Cu_2S mit Cl_2 gesätt. u. zum Ausziehen des vorher nicht gel. Teiles des Erzes benutzt. Hierbei gehen der Rest des Cu u. das gesamte Ag, Au neben Pb in Lsg. u. werden in üblicher Weise getrennt. (A. P. 1528207 vom 2/4. 1923, ausg. 3/3. 1925.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Elektrolyse von aus Kupfererzen gewonnenen Lösungen*. Die Lsgg. werden zwecks Red. von Eisen- u. gegebenenfalls Kupfersalzen mit SO_2 behandelt u. dann durch Elektrolyströge geleitet, welche eine größere Zahl von Kohleanoden u. Blei- oder Kupferkathoden enthalten, welche abwechselnd in den Weg des Elektrolyten geschaltet sind. Anod. gebildetes Cl wird durch überschüssiges SO_2 u. Eisenoxydulsalzlsg. unschädlich gemacht, so daß bei ausreichender Geschwindigkeit des Elektrolyten die Kohleanoden unbegrenzt haltbar sind. Das an den Kathoden niedergeschlagene Cu fällt, wenn es eine bestimmte Dicke erreicht hat, ab u. wird vom Boden des Behälters abgezogen. Die Lsg. wird nach dem Verlassen des Troges von neuem mit SO_2 reduziert u. entweder in das Gefäß zurückgeführt oder zum Auslaugen weiteren Erzes benutzt. (A. P. 1528208 vom 7/4. 1923, ausg. 3/3. 1925.) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Aufarbeiten sulfidischer Kupfererze*. Die zerkleinerten Erze werden geröstet, mittels verd. Säure ausgelaugt, die erhaltene Lsg. elektrolysiert, im erschöpften Elektrolyten vorhandenes Fe, z. B. mittels SO_2 reduziert, die reduzierte Lsg. zum weiteren Ausziehen des gerösteten Erzes verwendet u. das fortgesetzt, bis der leichter l. Anteil des im Erz vorhandenen Cu gel. ist. Hierauf wird der nicht ausgewaschene u. deshalb anhaftende Säure u. Eisensalz enthaltende Rückstand von neuem geröstet u. wieder in der beschriebenen Weise ausgelaugt. (A. P. 1528209 vom 21/9. 1923, ausg. 3/3. 1925.) KÜHLING.

Société Générale Metallurgique de Hoboken, Belgien, *Behandlung von Kupfererzen*. Man fügt zu dem Erz Fe oder ein Fe-Erz, schm. das Gemisch in Ggw.. von Reduktionsmitteln (Koks, Anthracit, Holzkohle) in einem Ofen, der den F. der Metalle zu überschreiten gestattet. (F. P. 586339 vom 29/11. 1923, ausg. 24/3. 1925.) KAUSCH.

George H. Wigton, Eureka, V. St. A., *Aufbereitung oxydischer Erze*. Oxyd. Pb u. Ag führende Erze werden fein gemahlen, durch Schlämmen von der Gangart befreit u. dann bei etwa 60° mit 20–60% W., in dem 2–6% (vom Gewicht des geschlammten Erzes) eines l. Chlorides, besonders NaCl, gel. sind, u. einem fein verteilten, vorzugsweise schwammförmigen Metall, wie Fe, behandelt, welches elektropositiver ist als die im Erz enthaltenen Metalle. Letztere werden dabei schwammförmig abgeschieden u. durch Schlämmen, Schaumschwimmverf. o. dgl. gewonnen. (A. P. 1528716 vom 4/4. 1922, ausg. 3/3. 1925.) KÜHLING.

Soc. an. Hauts Fourneaux de Nouméa, Frankreich, *Aufarbeitung kaledonischer Nickelerze*. Die Erze werden mit CaO , Feldspat u. Gips gemischt, die Mischung in mit gepulverter Kohle geheizten Flamm- oder Drehrohfen hoch erhitzt u. die Schlacke vom entstandenen Metallsulfid getrennt. (F. P. 584853 vom 22/8. 1924, ausg. 17/2. 1925.) KÜHLING.

Xavier de Spirlet, Belgien, *Verbrennen, Reduzieren und Behandeln fester Stoffe oder pulverisierter Mineralien*. Man unterwirft die M. einem gasartigen Reagens in einer an Höhe in wünschenswerter Weise reduzierterter Kammer u. evakuiert diese nach Vollendung der Rk. (F. P. 586802 vom 2/10. 1924, ausg. 3/4. 1925. Belg. Prior. 3/10. 1923.) KAUSCH.

Smelters' General Briquette Corporation, New York, übert. von: **Albert L. Stillman**, Plainfield, N. J., *Überführung loser Massen in feste Körper*. Man mischt mit der M. eine beträchtliche Menge FeO , ein korrodierendes saures Mittel, das Fe_2O_3 hervorbringt, als Bindemittel, formt das Gemisch u. walzt es während der eintretenden Rk. (A. P. 1536032 vom 3/10. 1922, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Smelters' General Briquette Corporation, New York, übert. von: **Albert L. Stillman**, Plainfield, N. J., *Überführung loser Massen in kompakte Form*. Die M., die beträchtliche Mengen von FeO enthält, wird mit einem korrodierenden

Bindemittel gemischt u. gepreßt. (A. P. 1536 033 vom 3/10. 1922, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Compagnie Générale des Produits Chimiques de Louvres, Frankreich, *Verarbeitung von Erzen, Metallen o. dgl.* Die Rohstoffe werden mit fein gepulverter Kohle u. gegebenenfalls Carbonaten, Nitraten o. dgl. von Alkalien oder alkal. Erden innig gemischt u. die Mischungen in Brennern verbrannt, oder es wird die Kohle durch fl. oder gasförmige Brennstoffe ersetzt. Es werden Metalle, Carbide oder Salze gewonnen. (F. P. 585 198 vom 30/10. 1923, ausg. 23/2. 1925.) KÜHLING.

Paul J. Kruesi, Chatta nooga, Tennessee, übert. von: **Charles H. Aldrich**, Keene, N. H., *Verhinderung von Oxydkrusten.* Am Ausgang von (Metallverdampfungs-) Retorten wird der Metalldampfstrahl mit einer dichten Hülle von inertem Gas umgeben. (A. P. 1536 176 vom 5/12. 1921, ausg. 5/5. 1925.) KAUSCH.

Metal Research Corporation, übert. von: **Charles E. Parsons**, New York, und **Samuel Peacock**, Wheeling, V. St. A., *Herstellung von reinem Eisen aus seinen Erzen.* Die fein gepulverten Erze werden bei Temp. von 800—1000° mit reduzierenden Gasen behandelt u. die Erzeugnisse durch eine aus bas. Natriumsilikat u. gegebenenfalls Borax bestehende Schmelze hindurch in ein Bad aus geschmolzenem Fe eingeführt, auf welchem diese Schmelze schwimmt. Hierbei u. beim weiteren Erhitzen löst sich die vorhandene Gangart, nicht reduziertes Eisen- u. Manganoxyd, Sulfide, Sulfate u. Phosphate in der Schmelze, welche von Zeit zu Zeit abgezogen u. durch neues Salz ersetzt wird. Auch Kohle wird von der Schmelze mitgenommen. (A. P. 1532 072 vom 2/2. 1924, ausg. 31/3. 1925.) KÜ.

Walter Ostermann und **Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengießerei A.-G. zu Magdeburg**, Deutschland, *Aufarbeiten von Eisenerzen.* Die Erze, vorzugsweise eisenführende Oolithe werden gebrochen, gesiebt, u. mit W. u. geringen Mengen von Humaten, Caseinaten, Albuminaten o. dgl. gemischt, unter deren Einfluß die Gangart in kolloiddispersen Zustand übergeht, während die Eisenverb. grobdispers bleibt. Die Trennung erfolgt in einer mit Förderschnecke u. Überlauf ausgestatteten schrägen Rinne, aus der die kolloide Lsg. durch den Überlauf abfließt, während die Eisenverb. durch die Förderschnecke fortgeführt wird. (F. P. 585 296 vom 18/7. 1924, ausg. 24/2. 1925. D. Prior. 4/8. 1923.) KÜHLING.

Jean Jacques Thibeaup, Frankreich, *Herstellung von Metallen, besonders Gußeisen aus Erzen.* Die Red. erfolgt mittels CO u. Kohle in Vorr., welche 2 getrennte Zuführungen für Erz u. Flußmittel einerseits u. festen Brennstoff u. Heizgas andererseits u. einen darunter liegenden Ofenraum besitzen, der mit Rohren für die Zuleitung von Gebläseluft ausgestattet ist u. dem unteren Teil eines Hochofens ähnelt. Die an erster Stelle genannten Zuführungen können ortsfest oder drehbar sein. Das Erzeugnis wird in einer neutralen Atm. abgekühlt u. elektromagnet. geschieden. (F. P. 585 640 vom 11/9. 1924, ausg. 4/3. 1925.) KÜHLING.

Pierre Joseph Martin und **Gérard François Bertels**, Belgien, *Entkohlen von Gußeisen und anderen Metallen.* Die Entkohlung geschieht mittels reiner oder mit die Entkohlung nicht beeinträchtigender Gase gemischter CO₂, welche auf die in festem oder fl. Zustande befindlichen Metalle zur Einw. gebracht wird. O₂ u. CO enthaltende Gase sind vor der Verwendung von diesen Bestandteilen zu befreien, vom CO zweckmäßig durch Leiten über geeignete Metalloxyde. (F. P. 585 033 vom 14/8. 1924, ausg. 19/2. 1925. Blg. Prior. 23/5. 1924 u. F. P. 585 879 vom 30/8. 1924, ausg. 9/3. 1925.) KÜHLING.

Franz Burgers, Deutschland, *Behandlung von Rohgußeisen.* Der Rohstoff wird in geschmolzenem, möglichst fein verteiltem Zustand innerhalb eines geeigneten Ofens mit Verbrennungsgasen behandelt, welche ihm im Gegen- oder Gleichstrom oder von der Seite her zugeführt werden. Der Ofen ist mit Stoffen oder Einrichtungen ausgestattet, welche die feine Verteilung des Rohstoffes u. dessen innige

Berührung mit den Gasen bewirken. Z. B. wird ein Ofen mit einer Schicht von Koks gefüllt, dieser zum Glühen gebracht u. darin erhalten, während das fl. Gußeisen durch ihn rieselt. Das Gußeisen wird hierbei von überschüssigem C befreit ohne Verlust an Si u. Mn zu erleiden. (F. P. 585394 vom 26/8. 1924, ausg. 26/2. 1925.) KÜHLING.

Soc. des Procédés Métallurgiques Constant-Bruzac, Frankreich, *Stahlerzeugung*. Eisenerze werden in einem dicht geschlossenen Behälter der Einw. von Reduktionsmitteln, vorzugsweise CO, ausgesetzt, welches das bei der Red. entstandene Fe zugleich kohlt, u. dann unter Luftabschluß in einen zweiten Behälter übergeführt, in dem sich eine Schlacke befindet, die mit dem Erzeugnis der Red. eine leicht fl. M. bildet. Hierbei sondert sich der entstandene Stahl von der Schlacke, wird abgezogen, gereinigt u. gegossen. Silicaterze, welche durch CO oder Dämpfe von KW-stoffen nicht reduziert werden, müssen mit Kohle reduziert u. nachbehandelt werden. (F. P. 584744 vom 20/10. 1923, ausg. 12/2. 1925.) KÜ.

Poldihütte, Tschechoslovakei, *Chromnickelstähle*, welche neben Fe enthalten 20—30% Ni, 9—27% Cr, mehr als 2% C u. weniger als 1% Mn u. Si. Die Stähle sind rostfrei u. von hoher Beständigkeit gegen Säuren, Meerw. u. hohe Temp. (F. P. 584800 vom 20/8. 1924, ausg. 13/2. 1925. Tschechoslov. Prior. 5/9. 1923.) KÜ.

Elias Petersson, England, *Titanstahl*. Möglichst C-freies Fe wird mit Ferrotitan u. gegebenenfalls Mn, Cr, Ni, Co, W, Mo, V u. dgl. oder ihren Legierungen mit Fe zusammengeschmolzen, oder es wird Ti in einem Bade von Fe oder Legierungen des Fe aluminotherm. erzeugt, oder es wird C-haltiges Fe unter einer aus CaO u. Titaneisenerz bestehenden Decke entkohlt u. dann mittels Al metall. Ti erzeugt, das sich mit dem Fe legiert, oder es wird die Entkohlung des Fe unter einer Decke von CaO u. Eisenerz bewirkt, diese durch eine Decke von CaO u. Titaneisenerz ersetzt u. in letzterer metall. Fe mittels Kohle u. hierauf Ti mittels Al oder Mg erzeugt. (F. P. 584891 vom 25/8. 1924, ausg. 17/2. 1925.) KÜHL.

Rodman Chemical Company, Verona, Pennsylvan., übert. von: **Hugh Rodman**, Oakmont, und **Earl E. Boren**, Penn Township, Allegheny County, Pennsylvan., *Öl zum Härten von Stahl*, bestehend aus einem Mineralöl von niedrigem Entflammungspunkt im Gemisch mit einer geringeren Menge eines solchen mit hohem Entflammungspunkt. (A. P. 1535379 vom 19/11. 1923, ausg. 28/4. 1923.) KAUSCH.

F. Wüst, Düsseldorf, *Zinn aus Eisenzinnlegierungen*. Die Legierungen werden geschmolzen u. die Schmelze mit Si oder Ferrosilicium behandelt. Es bilden sich 2 Schichten, welche aus einer Fe u. Si enthaltenden Legierung einerseits u. Sn andererseits bestehen. (E. P. 228103 vom 15/9. 1924. Auszug veröff. 18/3. 1925. Prior. 22/1. 1924.) KÜHLING.

Aurélio Alcide Agostini, Belgien, *Überführung von Kupfermetallabfällen in Oxyde*. Die Abfälle werden in Ggw. von Luft mit Cl₂ behandelt u. die Reaktionswärme wird in dem Verf. verwendet. (F. P. 587733 vom 14/10. 1924, ausg. 23/4. 1925. Belg. Prior. 24/5. 1924.) KAUSCH.

Matériel Téléphonique (Soc. an.), Frankreich, *Legierungen*, bestehend aus Au, Ag u. Sn, Cu, Fe, Co oder, vorzugsweise, Ni. Der Gehalt an Au soll wenigstens 37 Atom- bzw. mehr als 50 Gewichts-% betragen. Besonders geeignet ist eine Legierung, welche in Gewichts-% 72 Au, 26,2 Ag u. 1,8 Ni enthält. Die Legierungen sind zur Herst. elektr. Kontakte geeignet. (F. P. 584287 vom 4/8. 1924, ausg. 3/2. 1925.) KÜHLING.

August Wilshaus, Deutschland, *Schutzüberzug für Eisen und andere Metalle* bestehend aus einer feinen Suspension eines innigen Gemisches von metall. Pb u. PbO in Leinöl. (F. P. 568919 vom 25/8. 1924, ausg. 6/4. 1925. D. Prior. 28/8. 1923.) KAUSCH.

Stewart & Loylds, Limited und John Graham Stewart, England, *Überziehen des Innern von Stahl- und Eisenröhren*. Man bringt eine h., aus bituminösem Stoff u. Füllmittel bestehende M. unter schnellem Drehen des Rohres in dieses ein. (F. P. 586827 vom 3/10. 1924, ausg. 3/4. 1925. E. Prior. 27/10. 1923.) KAUSCH.

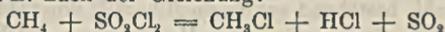
Edgar Ford Morris und James Anderson Morrice, England, *Rostschutzanstrich*. Man behandelt das zu überziehende Metall mit einer wss. Emulsion von Zinkweiß (bas. Zinkchromat), der man allmählich Leim, Gummi oder andere emulgierende Stoffe in wss. Lsg. zugesetzt u. die man mit Terpentin usw. verd. hat. (F. P. 586855 vom 4/10. 1924, ausg. 4/4. 1925. E. Prior. 27/10. 1923.) KAUSCH.

IX. Organische Präparate.

Georges Patart, *Eine neue Errungenschaft der Druckkatalyse: Die industrielle Herstellung von synthetischem Methylalkohol*. Vf. hat in einer kleinen Versuchsapp., wie sie auch zur Herst. von synth. NH₃ dient, aus Wassergas mit ZnO als Katalysator bei 150—250 Atm. u. 400—420° stdl. 20 ccm reinen, acetonfreien CH₃OH erhalten (80% d. Kondensats). Für 100 l CH₃OH Verbrauch von ca. 300 cbm Wassergas. (Chimie et Industrie 13. 179—85.) WOLFFRAM.

Arthur W. Burwell, Poughkeepsie, N. Y., *Durchführung organischer Reaktionen*. Man läßt durch die Suspension der organ. Verb. (C₆H₅NO₂)ⁿ in einem Elektrolyten (H₂SO₄) einen elektr. Strom gehen u. erhält an der akt. Oberfläche eine dünne entfernbare Schicht einer in dem Elektrolyten unl. bzw. unmischbaren organ. Verb. (Phenylhydroxylamin oder *p*-Amidophenol.) (A. P. 1536419 vom 26. 1. 1922, ausg. 5/5. 1925.) KAUSCH.

Elektrochemische Werke G. m. b. H., Heinrich Boßhard, Kurt Steinitz und David Strauss, Bitterfeld, *Darstellung von Chlorderivaten des Methans*, dad. gek., daß man SO₂Cl₂ mit oder ohne Anwendung von Katalysatoren bei höherer Temp. auf CH₄ einwirken läßt. — Beim Durchleiten eines Gemisches von SO₂Cl₂-Dämpfen u. CH₄ durch ein Fe als Katalysator enthaltendes Rohrsystem bei Temp. über 300° entsteht z. B. nach der Gleichung:



in guter Ausbeute *Methylchlorid*. Für einen einheitlichen Reaktionsverlauf ist die Anwendung von Katalysatoren, wie Kohle, Metallen oder Metallhalogeniden vorteilhaft. Das Verf. ermöglicht in einfacher u. sicherer Weise die Trennung der Reaktionsprodd., des CH₃Cl, unveränderten CH₄, HCl u. SO₂ von einander u. die erneute Verwendung der SO₂. HCl u. SO₂ lassen sich vom CH₃Cl u. CH₄ durch W., u. das CH₃Cl vom unveränderten CH₄ durch Verflüssigung scheiden. Auch die SO₂ kann aus dem Reaktionsprod. durch Verflüssigung, abgetrennt u. durch Einw. von Cl₂ wieder in SO₂Cl₂ umgewandelt u. dauernd im Kreislauf benutzt werden. Beim Durchleiten von dampfförmigem SO₂Cl₂ u. CH₄ durch ein auf 450° erhitztes Rohrsystem entstehen z. B. neben 15—20% eines fl. Gemisches von *Dichlormethan* u. *Chloroform* 30—35% *Methylchlorid* auf angewandtes CH₄ berechnet. HCl u. SO₂ werden aus dem Reaktionsprod. durch W. u. Alkalilauge entfernt. Dem Gasgemisch aus CH₄ u. CH₃Cl wird letzteres durch Kondensation entzogen, während das CH₄ wieder in den Vorgang zurückgeführt wird. — Bringt man das Gemisch aus SO₂Cl₂-Dampf u. CH₄ bei 400° in Ggw. von FeCl₃ zur Rk., so entsteht als Chlorierungsprod. fast ausschließlich CH₃Cl in quantitativer Ausbeute auf SO₂Cl₂ bezogen. (D. R. P. 413724 Kl. 12o vom 7/7. 1921, ausg. 14/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Compagnie de Béthune (Soc. anon.), Bully-les-Mines, Frankreich, *Äthylalkohol aus Äthylschwefelsäure*. (D. R. P. 413834 Kl. 12o vom 25/4. 1923, ausg. 19/5. 1925. F. Prior. 4/5. 1922. — C. 1923. IV. 536. 1924. I. 2203 [F. P. 550988]) SCHOTTL.

U. S. Industrial Alcohol Co., West-Virginia, übert. von: **Herman F. Willkie**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Reinigung von Äther*. Der rohe Ä. wird dest. u. die entweichenden Dämpfe erst mit W., dann mit verd. alkal. Permanganatlsg. gewaschen. Hierauf werden die Dämpfe getrocknet u. kondensiert. — Man arbeitet beim Waschen zweckmäßig bei Temp. von 40—60°. Beim Waschen mit W. werden A., Peroxyde, Alkylsulfate, Bzl., S-Verbb., wie CH₃SH, durch die alkal. Permanganatlsg., zweckmäßig 0,7% KMnO₄ u. 5% NaOH enthaltend, Aldehyde, Säuren u. CO₂ entfernt. Das Trocknen der gereinigten Dämpfe erfolgt in einem mit CaCl₂, K₂CO₃, H₂SO₄ oder P₂O₅ beschickten Turm. (A. P. 1536544 vom 10/9. 1921, ausg. 5/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

George W. Freiberg, St. Louis, Missouri, V. St. A., *Herstellung von Aceton und Butylalkohol durch Gärung*. Kohlenhydrathaltige Maischen werden mit Kulturen des *Bacillus aceto-butylicus* geimpft u. in üblicher Weise vergoren. — Das Verf. unterscheidet sich nur unwesentlich von demjenigen des A. P. 1427595; C. 1924. I. 2837. (A. P. 1537597 vom 17/7. 1924, ausg. 12/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

U. S. Industrial Alcohol Co., West-Virginia, übert. von: **Herman F. Willkie**, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Reinigung von Amylacetat*. Der rohe Ester aus Fuselöl wird mit einer wss. NaOH-Lsg. oder durch Waschen mit W. neutralisiert, von der gebildeten wss. Schicht abgetrennt u. bei Temp. unterhalb 25° langsam unter ständigem Rühren mit einer 4%ig. wss. KMnO₄-Lsg. versetzt. Man läßt dann stehen u. absitzen u. erwärmt gelinde auf 40°, um die Trennung der Esterschicht zu beschleunigen. Der filtrierte *Essigsäureamylester* wird schließlich rektifiziert. — Durch die KMnO₄-Lsg. werden ungesätt. Verbb., wie Crotonaldehyd, Acrolein, Geranial, Allylalkohol, ferner CH₃CHO, Säuren u. CO₂ entfernt. (A. P. 1536545 vom 29/12. 1921, ausg. 5/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung disperser Systeme*. Zu dem Ref. nach A. P. 1527869; C. 1925. I. 2410 ist folgendes nachzutragen: Vermischt man *Benzol* mit einer 10%ig. Lsg. des *Chlorhydrats* des *Diäthylaminoäthyliminodicarbonsäureedicyclohexylcarbinolesters* u. W., so entsteht eine opalescente, durchscheinende, auch beim weiteren Verd. das Bzl. nicht abscheidende Lsg. — Behandelt man eine gesätt. wss. Lsg. von As₂O₃ nach Zusatz einer 10%ig. des *Chlorhydrats* des *Diäthylaminoäthylmonamids* der *Ölsäure* mit H₂S, so entsteht eine goldgelbe, in der Durchsicht klare, in der Aufsicht schwach trübe Lsg. von As₂S₃. — Beim Vermischen von wss. Lsgg. des K₃Fe(CN)₆, von FeCl₃ u. des *Chlorhydrats* des *Diäthylaminoäthylmonamids* der *Ölsäure* erhält man eine klare, tief blaue Lsg. von *Berlinerblau*. (Schwz. P. 109475 vom 19/11. 1923, ausg. 16/3. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Kalk G. m. b. H., Köln, und **Hermann Oehme**, Köln-Kalk, *Verfahren zur Gewinnung von Oxalsäure* aus den Nitrierungsprod. ungesätt. KW-stoffe durch Behandlung mit h. W. oder Dampf, dad. gek., daß man die bei der Einw. von h. W. oder Dampf auf die Nitrierungsprod. der ungesätt. KW-stoffe entstandene wss. Lsg. bei mäßiger Temp. konz. u. die abdest., mehr als 10% HNO₃ enthaltende Salpetersäure im Kreislauf so lange zu dem mäßig erhitzten Oxydationsprod. zufügt, bis dieses in *Oxalsäure* umgewandelt ist, wobei man gleichzeitig zur Oxydation der nitrosen Gase einen Luftstrom in das Reaktionsgefäß leitet. — Z. B. wird eine nach dem Verf. des D. R. P. 384107; C. 1924. I. 275 erhaltliche wss. Lsg. von *Glykolnitrat*en bei mäßiger Temp. auf 1/3 ihres Vol. konz., wobei nur wenig HNO₃ abdest. Den sirupösen Rückstand, enthaltend Glykolsäure, Oxalsäure u. andere Oxydationsprod., erhitzt man dann auf 50—80° weiter u. leitet einen gelinden Luftstrom in das Reaktionsgefäß. Zuerst dest. noch eine geringe Menge dünne HNO₃ ab, die zum Abbau weiterer Mengen des rohen Nitrierungsprod. verwendet wird. Alsdann steigt aber die Konz. der abdest. Säure

auf über 20% HNO₃ an, wobei gleichzeitig im Reaktionsgefäß die Entw. nitroser Gase auftritt. Von diesem Zeitpunkt an fñgt man die abdestillierende HNO₃ fortlaufend wieder zu dem zu oxydierenden Rñckstand, wobei die entstehenden nitrosen Gase aufgefangen u. weiterverarbeitet werden. Mit fortschreitender Oxydation wandelt sich die Abbauf. in einen dicken Brei von reiner Oxalsäure um. Aus 100 Teilen Nitrierungsprodd. des *Athylens* gewinnt man ca. 50 Teile reiner Oxalsäure. Verwendet man zur Herst. von Sprengölen nicht reines C₂H₄, sondern C₂H₄ mit höherhomologen Olefinen oder diese allein, so ist die bei Behandlung des rohen Nitrierungsprod. mit h. W. entstehende Menge der Oxydationsprodd. verhältnismäßig höher als bei Verwendung von reinem C₂H₄. Diese Oxydationsprodd. befinden sich ebenfalls in wss. Lsg. u. geben bei der Oxydation mit HNO₃, wie vorstehend, Oxalsäure. Gerade bei den höherhomologen Olefinen ist aus wirtschaftlichen Gründen die restlose Überführung der Oxydationsprodd. in Oxalsäure wichtig. (D. R. P. 414376 Kl. 12o vom 28/3. 1923, ausg. 27/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Fritz Hefti, Altstetten b. Zürich, und Werner Schilt, Zürich, *Darstellung von Citronensäuretribenzylester*. (D. R. P. 414190 Kl. 12o vom 2/12. 1923, ausg. 25/5. 1925. — C. 1925. I. 1366 [Schwz. PP. 100318, 105863].) SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Herstellung von Derivaten organischer Arsenverbindungen*. Zu dem Ref. nach Oe. P. 96689 usw.; C. 1924. II. 1273 [MARGULIES] ist nachzutragen, daß die Benzaldehyd-*p*-arsinsäure mit Semicarbazid ein Semicarbazon, aus W. spitzzulaufende Nadeln, bei hohem Erhitzen sich allmählich zers., liefert, das gut definierbare Metallsalze zu bilden vermag. (Schwz. P. 109071 vom 3/3. 1922, ausg. 16/2. 1925. Oe. Prior. 18/3. 1921. Zus. zu Schwz. P. 103775; C. 1924. II. 1273.) SCHOTTLÄNDER.

Arthur Binz, Berlin, *Verfahren zum Löslichmachen von komplexen Metallverbindungen des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzols*, dad. gek., daß man diese Verbb. in wss. Lsg. mit Formaldehydsulfoxylat behandelt. — Aus den entstandenen Lsgg. werden die ursprünglichen komplexen Metallverb. durch CO₂ nicht mehr gefällt. Organ. Lösungsmm. füllen aus der wss. Lsg. die komplexe Metallverb. in fester, in W. wieder l. Form aus. Ob hierbei B. von Formaldehydsulfoxylatverb. analog derjenigen aus Diaminodioxarsenobenzol selbst erfolgt, oder ob es sich um einen physikal. Vorgang handelt, läßt sich nicht endgültig entscheiden. Die Löslichmachung der Metallverb. ist für ihre therapeut. Verwendung von Bedeutung. Man übergießt z. B. die komplexe Ag-Verb. des Diaminodioxarsenobenzols mit wss. Formaldehydsulfoxylatlsg., wobei der Nd. nach einiger Zeit gel. wird, oder mischt die wss. Lsg. des Na-Salzes der komplexen Ag-Verb. mit wss. Formaldehydsulfoxylatlsg. Beim beliebig langen Einleiten von CO₂ in die Lsg. entsteht kein Nd. — Weitere Beispiele betreffen das Löslichmachen der komplexen Cu-Na-Verb. des Diaminodioxarsenobenzols, das aus der mit Formaldehydsulfoxylat versetzten wss. Lsg. durch Einrühren in A. als gelbbraunes, in W. l. Pulver gefällt wird —, sowie der komplexen Bi-Na-Verb. des Diaminodioxarsenobenzols, durch Einw. von BiCl₃ auf die salzsaure Lsg. des Diaminodioxarsenobenzols u. Behandeln des gelblichen mit NaOH 40° Bé. unter Eiskühlung erhältlich, unl. in W. Die in der Aufsicht trübe, schwärzliche Lsg. in wss. Formaldehydsulfoxylat gibt beim Einrühren in A. einen schwarzen, in W. l. Nd. des Bi-Präparates. (D. R. P. 414192 Kl. 12q vom 14/2. 1923, ausg. 25/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: Hans Schmidt, Oberlößnitz b. Dresden), *Herstellung von organischen Wismutverbindungen*, darin bestehend, daß man entweder Brenzcatechinsulfosäuren mit Bi(OH)₃ behandelt oder die Alkalisalze der Sulfosäuren mit Bi-Salzen umsetzt u. die so erhaltenen Prodd. mit Alkallauge neutralisiert oder von vornherein die Alkalisalze von Brenzcatechinsulfosäuren auf Bi(OH)₃ einwirken läßt, wobei oder

wonach man die Lsgg. gegebenenfalls noch vollständig mit Alkalilauge neutralisiert u. die Alkalisalze der Wismutbrenzcatechinsulfonsäuren entsprechend durch Eindampfen zur Trockne oder durch Fällung mit organ. Lösungsmm. in fester Form abscheidet. — Die B. der komplexen Bi-Salze der Brenzcatechinsulfonsäuren, wie ihrer Alkalisalze, erfolgt unter charakterist. Farberscheinungen. Ihre Eigenschaften machen sie besonders geeignet für die *therapeut.* Verwendung. Die Prodd. sind in W. ll., die Lsg. ist haltbar u. kann auch erhitzt werden. Auch neutrale Lsgg. können hergestellt werden; überschüssige Alkalien füllen ebenfalls nicht. Die Bi-Rkk. sind also weitgehend verdeckt. Beispiele sind angegeben für die Herst. der komplexen Bi-Verb. des *brenzcatechindisulfonsauren Kaliums*, schwach gefärbte, in W. ll. M., H₂S fällt aus der Lsg. Bi₂S₃, Bi-Gehalt ca. 25%, aus Bi(OH)₃ u. *brenzcatechindisulfosaurem K*, — sowie der komplexen Bi-Verb. des *brenzcatechinmonosulfosauren K* aus dem K-Salz der Monosulfosäure u. Bi(OH)₃, von analogen Eigenschaften u. ca. 21% Bi enthaltend. (D. R. P. 413778 Kl. 12q vom 21/10. 1922, ausg. 15/5. 1925.)

KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. Erfinder: Walter Kropp, Elberfeld), Herstellung von Ätherderivaten kernmercurierter aromatischer Oxy-carbonsäuren, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 407669 an Stelle der freien Monoaryl- oder -aralkyloxybenzoesäuren deren Salze, Anhydride, Ester oder Nitrile der Mercurierung unterwirft u. gegebenenfalls nachträglich die Überführung der mercurierten Ester oder Nitrile in die Säureanhydride durch Verseifung bewirkt. — Beispiele sind angegeben für die Herst. des *Oxymercuri-p-benzyloxybenzoesäureanhydrids* durch Mercurierung von *p-benzyloxybenzoesaurem Na*, bezw. von *p-Benzyloxybenzoesäureäthylester*, aus PAe. Krystalle, F. 49°, u. Verseifung des mercurierten Esters mit alkoh.-wss. NaOH, — sowie des *Oxymercuri-o-phenyloxybenzoesäureanhydrids* durch Mercurierung u. Verseifung des *o-Phenyloxybenzoesäuremethylesters*. (D. R. P. 413835 Kl. 12q vom 2/5. 1923, ausg. 16/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 407669; C. 1925. I. 1807.)

SCHOTTLÄNDER.

William Lewcock und The Gas Light and Coke Company, London, Herstellung von *p-Nitrophenetol* aus *p-Nitrochlorbenzol*. Man erhitzt *p-Nitrochlorbenzol* in wss.-alkoh. Lsg. niedriger Konz. (ca. 3—5%) mit einer weniger als dem chem. Äquivalent entsprechenden Menge alkoh. Alkali, unter Vermeidung des Aufkochens der Reaktionsmischung, bis zum n. Kp. des wss. A. (ca. 90—120°) unter Druck. — Die Konz. des A. beträgt zweckmäßig 85%. Bei dem Verf. wird die B. von Nebenprodd., wie Dioxiazochlorbenzol, vermieden. Man erhitzt z. B. *p-Nitrochlorbenzol* in einem emaillierten Eisenautoklaven mit einer Lsg. von reinem wss. 85% ig. A., in dem metall. Na gel. ist, 24 Stdn. auf 95—120°. Das Reaktionsprod. besteht aus *p-Nitrophenetol*, etwas unverändertem Nitrochlorbenzol u. Spuren von *p-Nitrophenol*. Anstatt Na-Metall kann man auch NaOH im A. lösen. (E. P. 204594 vom 2/12. 1922, ausg. 25/11. 1923. Schwz. P. 105711 vom 4/4. 1923, ausg. 1/7. 1924. E. Prior. 2/12. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Geza Austerweil, Boulogne a. Seine, Frankreich, Herstellung von *Thymol* (*1-Methyl-4-i-propyl-3-oxylbenzol*), dad. gek., daß man *2-Amino-1-methyl-4-i-propylbenzol* als solches oder in Form des *N-Acetylderiv.* durch Kuppelung mit einer arom. Diazoverb. in einen *p-Aminoazofarbstoff* überführt, in diesem die *p-NH₂-Gruppe* in üblicher Weise gegen H₂ ersetzt, den entstandenen Azofarbstoff der spaltenden Red. unterwirft u. das so gewonnene *3-Amino-1-methyl-4-i-propylbenzol* in bekannter Weise durch Diazotieren u. Verkochen in das entsprechende Phenol umwandelt. — Die Kuppelung des *2-Amino-1-methyl-4-i-propylbenzols* mit Diazoverbb. kann erfolgen, indem man entweder das Amin in Ggw. eines arom. Aminchlorhydrats u.amins, indem man die Diazolsg. der zu kuppelnden Komponente behandelt, die Diazoaminoverb. umlagert, die freie *2-Aminogruppe* des Aminoazofarbstoffs weiter diazotiert u. alsdann

die Diazogruppe gegen Wasserstoff ersetzt, — oder man acetyliert das 2-Amino-1-methyl-4-i-propylbenzol, kuppelt mit derselben diazotierten Komponente wie vorher, jedoch ohne Aminzusatz, da jetzt die Kuppelung unmittelbar in p-Stellung zur NH₂-Gruppe des 2-Amino-1-methyl-4-i-propylbenzols erfolgt, erhitzt den so erhaltenen Aminoazofarbstoff mit verd. Alkalien oder Säuren zur Abspaltung des Acetylrestes, diazotiert die nunmehr freie 2-Aminogruppe u. verfährt wie vorher. Hat man 2 Moll. der 2-Aminoverb. miteinander gekuppelt, so ist derart nur 1 Mol. in 3-Amino-1-methyl-4-i-propylbenzol umgewandelt, bezw. entsteht nur 1 Mol. Thymol. 1 Mol. 2-Amino-1-methyl-4-i-propylbenzol wird als solches zurückgewonnen. Man läßt z. B. eine Lsg. des 2-Amino-1-methyl-4-i-propylbenzols in verd. HCl zu einer wss. Lsg. von *p*-Diazobenzolsulfosäure zufießen, macht mit konz. NaOH alkal. u. scheidet die gebildete *Diazoaminoverb.* ab. Diese wird trocken mit Anilinechlorhydrat u. Anilin gemischt u. 2 Stdn. auf 50—60° erhitzt. Beim Eintragen des Reaktionsprod. in verd. CH₂CO₂H scheidet sich der *p*-Aminoazofarbstoff ab. Dieser wird diazotiert u. die Diazogruppe mit Reduktionsmitteln entfernt. Bei der Red. des in h. W. gel. *Monoazofarbstoffs* mit Na₂S₂O₄, TiCl₃, oder SnCl₂ scheidet sich die *Sulfanilsäure* aus der sauren Lsg. ab. Die filtrierte Lsg. wird alkal. gemacht u. das 3-Amino-1-methyl-4-i-propylbenzol in Bzl. aufgenommen. Das aus der benzol. Lsg. mit H₂SO₄ gefällte Sulfat der Base wird in sd. W. gel., auf 15° abgekühlt, mit ca. 2 Moll. H₂SO₄ versetzt u. mit 20—25% ig. NaNO₂-Lsg. unterhalb 10° diazotiert. Durch Erhitzen der Diazolsg. während einiger Stdn. auf 50—60° u. Dest. mit Wasserdampf wird das *Thymol* gewonnen, das durch Lösen in 5—10% ig. verd. NaOH u. Fällung mit H₂SO₄ als farbloses Pulver erhalten wird. — Kuppelt man das 2-Acetylamido-1-methyl-4-i-propylbenzol mit diazotierter 1-Aminonaphthalin-4-sulfosäure zum *p*-Acetylaminoazofarbstoff, entacetyliert diesen u. verfährt wie vorstehend, so wird ebenfalls *Thymol* erhalten. (D. R. P. 413727 Kl. 12q vom 1/9. 1923, ausg. 15/5. 1925.) SCHOTTL.

E. Merck, Chemische Fabrik (Erfinder: Amadeus Dützmann und Wilhelm Krauß), Darmstadt, *Darstellung von Acetobrenzcatechindibenzyläther*, dad. gek., daß man *Acetobrenzcatechin* mit benzylierenden Mitteln behandelt. — In eine Lsg. von Na in A. werden z. B. *Acetobrenzcatechin* u. C₆H₅CH₂Br eingetragen u. das Gemisch ca. 1½ Stdn. auf 100° erhitzt. Vom NaBr wird abfiltriert u. das Filtrat langsam abgekühlt, wobei sich der *Acetobrenzcatechindibenzyläther* in Nadeln abscheidet, F. 93—94°, ll. in Aceton, Chlf., weniger l. in A., swl. in Ä. Das sich durch geringere Empfindlichkeit infolge des Schutzes der OH-Gruppen durch die Benzylgruppen bei der Darst. von Derivv. auszeichnende Prod. eignet sich ganz besonders zur Darst. von Oxyalkylaminen, die hierbei in wesentlich höheren Ausbeuten erhalten werden. (D. R. P. 414142 Kl. 12q vom 13/2. 1924, ausg. 25/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik Flora, Dübendorf—Zürich, Schweiz, *Herstellung von Piperonylbromid*. Man läßt auf Piperonylalkohol, bei Ggw. oder Abwesenheit eines indifferenten Lösungsm., HBr, einwirken. — Z. B. wird in Bzl. gel. *Piperonylalkohol* bei 0° mit gasförmiger trockener HBr behandelt, die Lsg. vom entstandenen W. abgehoben u. im Vakuum eingedampft. Das aus PAe. umkrystallisierte *Piperonylbromid*, Nadelchen, ll. in Chlf., Bzl., A. u. Ä., ist haltbarer als des Chlorid u. findet zur Synthese von Arzneimitteln u. Riechstoffen Verwendung. (Schwz. P. 107617 vom 1/9. 1923, ausg. 1/11. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, übert. von: Oskar Spengler und Hugo Pfannenstiel, Dessau i. Anhalt, *Herstellung von Vanillin*. Man unterwirft 3-Methoxy-4-oxyphenyltrichlormethylcarbinol, C₆H₃(OCH₃)³·(OH)⁴·(CHOH·CCl₃)¹, in dem gleichen Medium der Verseifung u. Oxydation. — Unter intermediärer B. einer Carbonsäure erfolgt mit guter Ausbeute Übergang zum *Vanillin*. Z. B. wird das Carbinol mit W. oder wss. CaCO₃, Na₂CO₃ oder Na-

Acetatlg. 12—24 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt u. nach Zugabe von FeCl₃ oder Cu-Acetat, gegebenenfalls unter Durchleiten von Luft, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mehrere Stdn. weiter erhitzt. Man kann auch das Carbinol unmittelbar mit W. u. Cu-Acetat einige Stdn. unter Druck auf 150° erhitzen. Aus dem Reaktionsgemisch wird das *Vanillin* nach dem Erkalten mit Ä. ausgezogen. (A. P. 1536732 vom 1/8. 1924, ausg. 5/5. 1925. E. P. 219676 vom 10/7. 1924, ausg. 17/9. 1925. D. Prior. 28/7. 1924. F. P. 583856 vom 19/7. 1924, ausg. 23/1. 1925. D. Prior. 28/7. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Carl Ludwig Lautenschläger, Frankfurt a. M., Max Bockmühl, Höchst a. M., und Adolf Schwarz, Frankfurt a. M.). *Darstellung von Estern in der aliphatischen Seitenkette jodierter aromatischer Alkyloxy- und Alkylaminocarbonsäuren*, darin bestehend, daß man aromat. Jodalkyloxy- oder Jodalkylaminocarbonsäuren verestert, oder die Ester der entsprechenden Oxalkyloxy- oder Oxalkylaminocarbonsäuren, gegebenenfalls nach vorherigem Ersatz des aliphat. Hydroxyls durch Cl oder Br, in die entsprechenden Jodverb. überführt. — Die Prodd. der allgemeinen Formel: Aryl(O·R·J)·(CO₂R₁) u. Aryl(NH·R·J)·(CO₂R₁), worin R = Alkylrest, R₁ = Alkyl, finden bei Kreislaufstörungen therapeut. Verwendung, während die entsprechenden jodalkylierten Säuren keine den Alkylestern analoge physiolog. Wrkg. zeigen. Folgende Beispiele sind angegeben: Verestert man die *p*-Jodäthoxybenzoesäure, F. 181°, mit CH₃OH u. HCl-Gas, so gewinnt man den *p*-Jodäthoxybenzoesäuremethyl ester aus CH₃OH Nadeln, F. 70°. Die *p*-Jodäthoxybenzoesäure erhält man z. B. auf folgendem Wege: Durch Einw. von Äthylenchlorhydrin auf *p*-Oxybenzoesäuremethyl ester in alkal. Lsg. gewinnt man den *p*-Oxäthoxybenzoesäuremethyl ester, F. 65°, der beim Verseifen die *p*-Oxäthoxybenzoesäure, F. 182°, liefert; diese gibt mit PCl₅ das *p*-Chloräthoxybenzoylchlorid, Kp.₁₀ 180°, F. 42°, das beim Verseifen die *p*-Chloräthoxybenzoesäure, E. 256° u. durch Ersatz des Cl-Atoms durch J mit Jodiden die *p*-Jodäthoxybenzoesäure liefert. — Läßt man Benzylalkohol auf *p*-Chloräthoxybenzoylchlorid einwirken, so entsteht der *p*-Chloräthoxybenzoesäurebenzylester, F. 62°, der beim Erhitzen mit einer Lsg. von JNa in Aceton in den *p*-Jodäthoxybenzoesäurebenzylester, aus A. Nadeln, F. 77—78°, übergeht. — Behandelt man den *p*-Oxäthoxybenzoesäuremethyl ester mit PBr₅, so geht er in den *p*-Bromäthoxybenzoesäuremethyl ester, F. 68°, über, der beim Erhitzen mit in Aceton gel. JNa den *p*-Jodäthoxybenzoesäuremethyl ester (s. oben) liefert. — Behandelt man den *p*-Oxybenzoesäuremethyl ester mit *i*-Propylchlorhydrin u. verseift den entstandenen Ätherester so wird die *p*,*β*-Oxypropyloxybenzoesäure, F. 150°, gebildet. Diese gibt mit PCl₅ das *p*,*β*-Chlorpropyloxybenzoylchlorid, das durch Einw. von CH₃OH in den *p*,*β*-Chlorpropyloxybenzoesäuremethyl ester, Kp.₁ 140—142°, übergeht. Erhitzt man diesen mit in Aceton gel. NaJ unter Druck, so entsteht der *p*,*β*-Jodpropyloxybenzoesäuremethyl ester, hellgelbes Öl, Kp.₁ 156—159°. — Der durch Einw. von Äthylbromid auf *m*-Aminobenzoessäureäthylester erhältliche *m*-Bromäthylaminobenzoessäureäthylester gibt beim Erhitzen mit in Aceton gel. NaJ den *m*-Jodäthylaminobenzoessäureäthylester, aus A. Krystalle, F. 123°. (D. R. P. 412699 Kl. 12q vom 30/7. 1922, ausg. 25/4. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Max Bockmühl, Höchst a. M., und Adolf Schwarz, Frankfurt a. M.), *Darstellung von Camphersäuredimethylaminoäthylimid*, dad. gek., daß man auf die Anhydrobase des Camphersäureaminoäthylimids Ameisensäure u. Formaldehyd einwirken läßt. — Z. B. wird die Anhydrobase (vgl. D. R. P. 408183; C. 1925. I. 1809) mit HCO₂H, D. 1,216, u. 40%ig. CH₂O mehrere Stdn. bis zur Beendigung der CO₂-Entw. auf 100° erhitzt. Man verd. mit W., setzt die Base mit K₂CO₃ in Freiheit u. äthert aus. Nach Abdest. des Ä. hinterbleibt das Camphersäuredimethylaminoäthylimid,

$C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, hellgelbes Öl, Kp.₁₅ 164°; *Chlorhydrat*, aus Aceton verfilzte Nadeln, F. 214°. (D. R. P. 414262 Kl. 12o vom 25/4. 1922, ausg. 27/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Edwin C. White, Baltimore, Maryland, V. St. A., *Herstellung eines mercurierten Dibromfluoresceins*. Man behandelt Dibromfluorescein mit Hg-Acetat in wss. Suspension. — Z. B. wird in W. suspendiertes Dibromfluorescein ca. 4—5 Stdn. erhitzt, bis eine filtrierte Probe mit NH₄S keine Rk. auf freies Hg mehr zeigt. Das Reaktionsprod. wird durch Ausschleudern mit W. gewaschen u. bei 110° getrocknet. Das *Monooxymercuridibromfluorescein*, rotes Pulver, beim Verreiben starke dielektr. Eigenschaften zeigend, so daß es, sogar vollständig getrocknet, an Papier u. Glas haftet, ist in den gebräuchlichen Lösungsm. unl., in zwei Äquivalenten NaOH zu einer dunkelkirschten Fl. l. Die Lsg. ist in dunklen Flaschen unzers. haltbar u. gibt beim Eindampfen im Vakuum das *Dinatriumsalz*. Die Prodd. finden bei luet. Erkrankung therapeut. Verwendung. (A. P. 1535003 vom 26/7. 1921, ausg. 21/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

The Barrett Company, New York, übert. von: **Stuart Parmalee Miller**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von α -Naphthylamin*. Naphthalin wird nitriert, die Nitroverb. mit Fe u. einer Säure reduziert, zu dem Reduktionsprod. Solventnaphtha bei ca. 60° hinzugegeben, vom Fe₂O₃ u. ungel. Fe abfiltriert u. das Filtrat dest. — Durch das Verf. wird das Auftreten schädlicher Dämpfe bei der üblichen Dest. des α -Naphthylamins aus der Reduktionslsg. u. das Stäuben des Fe₂O₃-Rückstandes vermieden. (A. P. 1451666 vom 2/10. 1919, ausg. 10/4. 1923. Can. P. 243475 vom 5/12. 1923, ausg. 7/10. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: **Karl Schirmacher** und **Karl Zahn**), Höchst a. M., *Darstellung der 3-Oxynaphthalin-1-carbonsäure*, darin bestehend, daß man *3-Sulfonaphthalin-1-carbonsäure* oder deren *Nitril* mit Ätzalkalien verschm. — Eine Aufspaltung des substituierten Kernes unter B. von o-Toluylsäure u. CH₃CO₂H, wie bei anderen 1,3-Derivv. des Naphthalins, erfolgt hier in der Alkalischmelze nicht, vielmehr wird in guter Ausbeute die ein wichtiges *Zwischenprod.* für Darst. von *Farbstoffen* u. *pharmazeutischen Prodd.* bildende *3-Oxynaphthalin-1-carbonsäure* erhalten. Man trägt z. B. bei 180° allmählich unter Rühren das K-Salz der *1-Cyannaphthalin-3-sulfosäure*, aus 1-Aminonaphthalin-3-sulfosäure durch Ersatz der NH₂- gegen die CN-Gruppe in üblicher Weise erhältlich; Ba-Salz in W. wl., Nadeln, K-Salz aus verd. KCl-Lsg. Krystalle, ll. in W., geht beim Kochen mit Alkalilauge unter Entw. von NH₃ in *3-Sulfonaphthalin-1-carbonsäure* über, die in W. sl. neutrale Alkalisalze u. etwas weniger l. saure, durch KCl oder NaCl aus saurer Lsg. leicht abscheidbare Salze bildet, in ein geschmolzenes Gemisch aus NaOH u. W. ein. Die M. schäumt stark auf unter Entw. von NH₃ u. färbt sich anfangs dunkelrot. Man steigert die Temp. auf 220—230° u. hält hierbei, bis die Schmelze nahezu fest wird. Nach dem Erkalten wird in W. gel., filtriert u. mit HCl angesäuert. Die *3-Oxynaphthalin-1-carbonsäure* aus verd. A., in dem sie zll. ist, Nadelchen, F. 241—242°, in W. kaum l., in verd. Na₂CO₃-Lsg. ll. mit blauer Fluorescenz, gibt in alkal. Lsg. mit *diazotiertem p-Nitranilin* einen dunkelroten, in verd. Alkalien k. wl., in der Wärme leichter l. *Azofarbstoff*. (D. R. P. 413836 Kl. 12q vom 23/1. 1923, ausg. 16/5. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, **Guillaume de Montmolin** und **Gerald Bonhôte**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Aryloxynaphthylketonen*. Zu dem Ref. nach Schwz. P. 101402; C. 1924. I. 2205 ist folgendes nachzutragen: Suspendiert man α -Naphthol in einer wss. Na-Acetatlg., gibt etwas Ca-Pulver u. dann allmählich unter gutem Rühren *Benzotrithlorid* hinzu, rührt bis zum Verschwinden des Chlorids weiter, extrahiert das ausgeschiedene halb feste Prod. mit

h. verd. NaOH u. mischt die alkal. Lsg. mit verd. HCl, so fällt aus dem erkalteten Filtrat das *4-Oxynaphthalin-1-phenylketon* aus, das durch Umkrystallisieren aus Bzl. gereinigt werden kann. — Beim Erhitzen einer Lsg. von β -Naphthol in wss. NaOH mit Benzotrichlorid auf 60° entsteht das *2-Oxynaphthalin-1-phenylketon*, aus Eg. Krystalle. — Analog erhält man aus der *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* u. Benzotrichlorid die *2-Oxynaphthalin-1-phenylketon-3-carbonsäure*. (E. P. 231342 vom 7/5. 1924, ausg. 23/4. 1925. Zvs. zu E. P. 203824; C. 1924. I. 2204.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. (Erfinder: Dietrich Lammering), Radebeul-Dresden, Herstellung von *ar-Tetrahydro- β -naphtholderivaten*, dad. gek., daß man *ar-Tetrahydro- β -naphthol* (*2-Tetralol*) mit Säuren verestert, unter Ausschluß der Verwendung von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ u. Benzoesäure, sowie den Homologen dieser beiden Säuren. — Z. B. wird durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf in Pyridin gel. *2-Tetralol* der Benzolsulfosäuretetrahydro- β -naphthylester, Krystalle, F. 95°, l. in sd. A., l. in Chlf., Bzl. u. Aceton, zll. in Ä., swl. in W., erhalten. — *p-Toluolsulfosäuretetrahydro- β -naphthylester*, aus A. Krystalle, F. 79—80° von gleichen Löslichkeitseigenschaften wie der homologe Ester, wird durch Behandeln des *2-Tetralols* in wss. alkal. Lsg. mit *p-Toluolsulfochlorid* gewonnen. — Gibt man ein Gemisch aus *2-Tetralol*, Dimethylanilin u. Bzl. unter Kühlung zu einer benzol. Phosgenlsg., läßt 12 Stdn. stehen, schüttelt wiederholt mit HCl unter Zugabe von Eis aus u. läßt die benzol. Lsg. des intermediär entstandenen Chlorocarbonats in gekühltes, überschüssiges NH_3 fließen, so entsteht der Carbaminsäureester des *ar-Tetrahydro- β -naphthols*, aus A. glänzende Blättchen, F. 150°, l. in sd. A., l. in Chlf. u. Ä., zll. in Bzl., ll. in Aceton, swl. in W. — Beim Einleiten von Phosgen bis zur sauren Rk. in eine Lsg. des *2-Tetralols* in wss. NaOH erhält man den neutralen Kohlen säureester des *ar-Tetrahydro- β -naphthols*, aus A. Krystalle, F. 119°, l. in sd. A., l. in Chlf. u. Bzl., zll. in Aceton, wl. in Ä., swl. in W. — Der durch Einw. von *p-Nitrobenzoylchlorid* auf eine alkal. Lsg. des *2-Tetralols* erhaltliche *p-Nitrobenzoesäuretetrahydro- β -naphthylester*, aus A. Nadeln, F. 113°, wl. in W. u. k. A., ll. in Chlf., Aceton, Bzl., geht bei der Red. mit SnCl_2 u. HCl in den *p-Aminobenzoensäuretetrahydro- β -naphthylester*, aus verd. Aceton Krystalle, F. 154°, wl. in W., A., Ä. u. PAc. ll. in Chlf., Bzl. u. Aceton, über. — Erwärmt man *2-Tetralol* u. Salicylsäure auf 160° bis zur klaren Schmelze, kühlt diese auf 130° ab, gibt allmählich POCl_3 hinzu u. beläßt bis zur Beendigung der HCl-Entw. die Temp. auf 120—130°, so scheidet sich unten H_3PO_4 als zähe M. ab, von der in W. abgessogen wird. Das am Boden lagernde Öl wird mit Na_2CO_3 -Lsg. u. W. gewaschen u. in h. A. gel. Beim Erkalten scheidet sich der *Salicylsäuretetrahydro- β -naphthylester* anfangs ölig, nach dem Impfen krystallin. ab u. schm. dann bei 55°. Die im Gegensatz zum freien *2-Tetralol* geschmacklosen u. von Ätzwrkg. freien Ester sind wertvolle *Anthelmintica*; der *Salicylsäureester* besitzt außer der wurmtreibenden Wrkg. noch andere therapeut. wertvolle Eigenschaften, während die bereits bekannten *Essigsäure-* u. *Benzoensäureester* des *2-Tetralols*, von denen der erstere ein Öl ist, therapeut. wertlos sind, anscheinend wegen ihrer schweren Verseifbarkeit im Organismus. (D. R. P. 414261 Kl. 12o vom 28/10. 1922, ausg. 27/5. 1925.) SCHOTTL.

Otto Margulies, Wien, Organische Arsenverbindungen. Zu dem Ref. nach F. P. 562460; C. 1924. II. 1272 ist folgendes nachzutragen: Außer den im früheren Ref. beschriebenen organ. Arsenverb. lassen sich nach dem gleichen Verf. die nachstehenden Verb. gewinnen: aus dem *4-Amino-3'-oxybenzophenon* $(\text{NH}_2)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{OH})^3$, durch Nitrierung von *p-Acetylamino benzophenon*, Red. der *3'-Nitroverb.* zu der *4-Acetylamino-3'-aminoverb.*, Ersatz der *3'-Aminogruppe* gegen OH u. Verseifung des *4-Acetylamino-3'-oxybenzophenons* erhalten, die *3'-Oxybenzophenon-4-arsinsäure*, aus W. Krystalle, F. 180°; aus dem *4-Acetylamino-3'-aminobenzophenon* die *4-Acetylamino benzophenon-3'-arsinsäure*, aus A. Nadeln, F. 253°; — aus dem

ω-Phthalimido-*p*-aminoacetophenon, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{N}[\text{CO}]_2\text{C}_6\text{H}_4$, die *ω*-Phthalimidoacetophenon-*p*-arsinsäure, schwach braunes, bei 270° noch nicht schm. Pulver; — aus dem *p*-Aminophenylbenzylketon, durch Kondensation von Acetanilid u. Phenyl-essigsäurechlorid nach FRIEDEL-CRAFTS erhalten, die Phenylbenzylketon-*p*-arsinsäure, sich bei ca. 160° allmählich zers. Pulver; — aus *p*-Aminopropiophenon die Propiophenon-*p*-arsinsäure, bei 275° noch nicht schm. Krystalle; — sowie aus Nitro-*p*-aminobenzaldehyd, durch Nitrierung von *p*-Acetylaminobenzaldehyd u. nachfolgende Verseifung erhalten, eine Nitrobenzaldehyd-*p*-arsinsäure, sich bei 130° allmählich zers., beim Erhitzen auf dem Platinblech detonierende Krystalle. (E. P. 220668 vom 23/2. 1923, ausg. 18/9. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Organische Arsenverbindungen. Zu den Ref. nach F. P. 562460; C. 1924. II. 1272 u. E. P. 220668; vorst. Ref. ist nachzutragen, daß man durch Diazotierung von 3-Oxy-4-aminoacetophenon u. Behandeln der Diazoniumlsg. bei ca. 70° mit Na_3AsO_3 die 3-Oxy-1-acetylbenzol-4-arsinsäure, aus wss. CH_3OH Krystalle, erhalten kann. (Schwz. P. 108819 u. Schwz. P. P. 109072 u. 109073 [Zus.-Patt.] vom 13/2. 1923, ausg. 16/2. 1925. Oc. Priorr. 4/3. u. 20/12. 1922.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Friedrich Stolz und Karl Böttcher), Höchst a. M., Darstellung eines in der Aminogruppe *N*-disubstituierten Derivats des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons, dad. gek., daß man Benzyljodid oder an dessen Stelle Benzylchlorid unter Zugabe eines Metalljodids auf 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon einwirken läßt. — Hierbei tritt unter Verdrängung einer CH_3 -Gruppe ein Benzylrest in das Mol. des Dimethylaminophenylmethylpyrazolons ein u. es entsteht das 4-Benzylmethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon der empir. Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$, eine stark antipyret. wirkende u. wenig tox. Verb. Man löst z. B. das Dimethylaminophenylmethylpyrazolon in Aceton, gibt $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ u. NaJ hinzu, kocht 2—3 Stdn. unter Rückfluß, filtriert von NaCl ab, befreit das Filtrat durch Abdest. vom Aceton, behandelt den Rückstand mit viel W., nimmt das abgeschiedene Öl mit Bzl. auf, versetzt die benzol. Lsg. mit überschüssiger HCl , schüttelt die wss. Lsg. wiederholt mit Bzl. aus, macht die saure Lsg. mit konz. NaOH alkal. gegen Phenolphthalein, nimmt das Öl in Chf. auf u. dest. das Chf. ab. Durch Umkrystallisieren des krystallin. erstarrenden Rückstandes aus Ig. u. wenig Bzl. wird die 4-Methylbenzylaminoverb., Kryställchen, F. 68—70°, rein erhalten. Die Lsg. der Base in verd. HCl wird durch FeCl_3 violett gefärbt. (D. R. P. 414012 Kl. 12p vom 9/1. 1923, ausg. 20/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M., Darstellung einer Benzoxazolonsarsinsäure. 3-Oxy-4-aminobenzol-1-arsinsäure wird mit Phosgen behandelt. — Z. B. wird 3-Oxy-4-aminobenzol-1-arsinsäure in 2-n. Na-Acetatlg. bei 70—80° gel., die Lsg. abgekühlt u. bei 15° COCl_2 eingeleitet, bis die Lsg. stark mineral-saure Rk. zeigt. Die größtenteils als Krystallbrei ausgeschiedene Benzoxazolons-arsinsäure wird aus h. W. umkrystallisiert. Sie bildet in k. W. swl., in A. kaum l., in Ac, Lg., Bzl. unl. Krystalle, in Alkalien unter B. der entsprechenden Salze ll. Das verhältnismäßig ungiftige Prod. findet gegen Spirochäten- u. Trypanosomenkrankheiten parenteral u. per os therapeut. Verwendung. (E. P. 214628 vom 15/4. 1924, ausg. 18/6. 1924. D. Prior. 17/4. 1923. Schwz. P. 109390 vom 31/3. 1924, ausg. 1/4. 1925. D. Prior. 17/4. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

E. Merck Chemische Fabrik (Erfinder: Claus Diehl), Darmstadt, Darstellung von Pyridin-2,3-dicarbon-säure (Chinolinsäure), dad. gek., daß man Chinolin bei Ggw. von Hydroxyden oder Carbonaten der Erdalkalien mit Permanganat behandelt. — Beispiele für die Oxydation des Chinolins mit KMnO_4 in Ggw. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder CaCO_3 bzw. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder BaCO_3 bei 15° sind angegeben. Die B. oxalsaurer Salze

wird bei Verwendung der Hydroxyde oder Carbonate der Erdalkalien anstelle derjenigen der Alkalien weitgehend zurückgedrängt u. die Ausbeute an *Pyridin-2,3-dicarbonensäure* steigt auf 70% u. mehr der Theorie. (D. R. P. 414072 Kl. 12p vom 20/7. 1923, ausg. 23/5. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung von i-Propylallylbarbitursäure*. *Mono-i-propylbarbitursäure* wird in wss.-alkal. Lsg. bei erhöhtem Temp., unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, mit *Allylhalogeniden* behandelt. Das Verf. liefert wesentlich höhere Ausbeuten an *i-Propylallylbarbitursäure* als die bekannte Herst. ohne äußere Wärmezufuhr u. ohne Druck. Auch wird die Alkylierung des Ausgangsstoffes wesentlich beschleunigt. Beispiele sind angegeben für die Allylierung mit Allylbromid durch Erhitzen am Rückflußkühler u. unter Druck auf 80°. (E. P. 228195 vom 26/1. 1925, ausg. 25/3. 1925. D. Prior. 26/1. 1924.)

SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, und **Walter Minnich**, Montreux, Schweiz, *Darstellung von Phenylpropiolsäurecholesterinester*. Phenylpropiolsäure wird mit Cholesterin umgesetzt. — Z. B. wird in trockenem Xylol gel. *Cholesterin* mit einer Lsg. von *Phenylpropiolsäurechlorid* in Xylol vorsichtig bis zur Beendigung der HCl-Entw. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsgemisch mit A. versetzt u. der Nd. aus Essigester umkristallisiert. Der *Phenylpropiolsäurecholesterinester*, Krystalle, swl. in A., leichter l. in Essigester u. Bzl. unter Erweichen bei 148° bis 153,5° schm. unter B. schillernder Farben, findet zu therapeut. Zwecken Verwendung. (Schwz. P. 107736 vom 19/11. 1923, ausg. 16/12. 1924.)

SCHOTTL.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

E. T. J. Watremez, St. Amarin, Elsaß, *Abkochen und Bleichen von pflanzlicher Faser*. Baumwolle, Leinen u. andere Cellulosefasern werden mit einer Lsg., die Ätzalkali, Soda u. ein im Ätzalkalien l. Metalloxyd, wie Aluminiumoxyd, enthält, erhitzt, das zugesetzte Metalloxyd darf mit dem Alkalisalz keinen unl. Nd. geben; zum Bleichen setzt man der Fl. Alkalihypochlorite zu. (E. P. 231454 vom 6/3. 1925, Auszug veröff. 20/5. 1925; Prior. 28/3. 1924.)

FRANZ.

Commercial Electrolytic Corporation, New York, übert. von: **Robert Laughlin**, Buffalo, N. Y., *Gewebereinigungsmittel*. Man löst ein Alkali u. ein Ammoniumsalz in W. u. benutzt die Lsg. während der auftretenden Rk. (A. P. 1535124 vom 21/9. 1918, ausg. 28/4. 1925.)

KAUSCH.

Chemische Fabrik „Auxil“ m. b. H., Mainz, *Verfahren zur Erhaltung des natürlichen Aussehens von Blumen*, die zur Kenntlichmachung des Inhalts von Parfüm- u. Toilettewässern u. dgl. in denselben eingebettet sind, dad. gek., daß die Originalblume zuerst zugeschnitten u. in eine Farblsg. eingestellt wird, die saugfähige Farben enthält, u. bis zur satten Färbung darin verbleibt, worauf die Blume in die Flasche eingebettet u. diese mit hochprozentigem A. gefüllt u. eine gewisse Menge HCl zugesetzt wird, wodurch die so entsprechend präparierte Blume nochmals in eine alkoh. Lsg. gesetzt wird, um die aufgesaugten künstlichen Farbstoffe zu fixieren, worauf dann eine gründliche Spülung der Flasche mit der Blume vorgenommen wird u. nunmehr die originalparfümierte Fl. eingegossen wird unter Zusatz von einigen Tropfen HCl. — Als Farben eignen sich Anilinfarbstoffe. Die mit den Farbstoffen, dem A. u. HCl behandelte Blume wird spröde wie Glas. behält ihre natürliche Form bei u. ist vor Fäulnis geschützt. Um eine Kontrastwirkung zwischen der natürlich aussehenden eingebetteten Blume mit der sie umgebenden Parfümlsg. zu erzielen, kann der Flascheninhalt noch mit dem gewünschten Farbton gefärbt werden. (D. R. P. 411406 Kl. 451 vom 21/3. 1924, ausg. 26/3. 1925.)

SCHOTTLÄNDER.

Carl Jäger G. m. b. H., Düsseldorf-Derendorf, (Erfinder: Franz Pohl), *Verfahren zum völligen Durchfärben und Konservieren von Knoten*, darin bestehend, daß man an Stelle oder neben löslichen Farbstoffen wasserlösliche verwendet. (D. R. P. 412921 Kl. 8m vom 13/3. 1923, ausg. 28/4. 1925. Zus. zu D. R. P. 412109; C. 1925. I. 2659.)

FRANZ.

Two-Tone Corporation, übert. von: P. Mijer, New York, V. St. A., *Färbverfahren*. Man färbt mit Hilfe von feinverteilten Farbstofflsgg. unter solchen Bedingungen, daß die Farbstofflsg. nicht von der Oberfläche des Gewebes nach der anderen Seite durchdringt. Um eine möglichst gleichmäßige Färbung zu erhalten, muß man sehr feine, von Tropfen freie Farbstoffnebel verwenden; man bringt das Gewebe, das auf einer Tafel aufgespannt ist, auf den Boden einer Kammer; in einem hiervon durch eine Scheidewand getrennten Teil wird der Farbstoffnebel durch Zerstäuben der Farbstofflsg. erzeugt, die feinen Nebel gelangen über die Trennungswand in den Raum, in dem sich das zu färbende Gewebe befindet; zur Erzeugung von Mustern bringt man Schablonen auf das Gewebe; die Rückseite des Gewebes kann ungefärbt bleiben oder mit einem anderen Farbstoff gefärbt werden. (E. P. 229351 vom 16/2. 1925, Auszug veröff. 16/4. 1925. Prior. 14/2. 1924.)

FRANZ.

A. R. Herzog und A. Herzog, Lindenau b. Leipzig, *Herstellung von Pelzen mit bronzierten Spitzen*. Das gefärbte u. gereinigte Fell wird mit einer Mischung von Bronzepulver u. einer Lacklsg. oder einem anderen Bindemittel bespritzt, gekämmt, getrocknet u. schließlich mit einem dünnen Firnisüberzug versehen. (E. P. 230730 vom 12/9. 1924, ausg. 9/4. 1925.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Richard Bieling und Kurt Jochum, Frankfurt a. M.), *Präparat für die Indigo-gärungsküpe*. (D. R. P. 414252 Kl. 8m vom 24/10. 1922, ausg. 26/5. 1925. — C. 1924. I. 1109.)

FRANZ.

Édouard Astère Laurent Bernard Rumeau und André François Marie Langlois, Frankreich, *Cadmiumrot*. Mischungen von CdO, CdCO₃ oder anderen beim Glühen CdO liefernden Verb., Schwefel u. Se werden auf dunkle Rotglut erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. (F. P. 584264 vom 12/10. 1923, ausg. 3/2. 1925.)

KÜHLING.

Robert Denis Lance, Frankreich, *Zinkweiß*. In einem von außen erhitzten senkrechten Rohr aus feuerfestem Stoff wird Koks bei so geringer Luftzufuhr verbrannt, daß CO entsteht u. es wird Zn in Form von Metallabfällen o. dgl. von oben her eingeschüttet. Dieses verflüchtigt sich mit dem CO u. wird mit diesem durch Luft verbrannt, welche mittels eines Ventilators durch Öffnungen angesaugt wird, die sich in dem senkrechten Rohr oberhalb der Stelle befinden, an der das Zn zugeführt wird. Benutzt man als Ausgangsstoffe Zinkverb. u. -erze, so werden diese dem Brennstoff beigemischt, der zur Entw. des CO dient. (F. P. 584281 vom 16/10. 1923, ausg. 3/2. 1925.)

KÜHLING.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Hermann Wagner, Bad Soden a. Ts. und Otto Sohst, Höchst a. M.), *Darstellung von Monoazofarbstoffen* nach D. R. P. 406787, darin bestehend, daß man m-Aminobenzoessäureanilid diazotiert u. mit den Mono- u. Disulfosäuren der Aminonaphthole oder deren in der Aminogruppe substituierten Derivv. kuppelt. — Der Farbstoff aus diazotiertem m-Aminobenzoessäureanilid u. Acetyl-1,8-aminonaphthol-3,6-disulfosäure färbt Wolle blaustichigrot, mit Phenyl-2-amino-8-naphthol-6-sulfosäure erhält man einen braun färbenden, mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure einen rotbraun färbenden Farbstoff. (D. R. P. 413395 Kl. 22a vom 21/11. 1922, ausg. 7/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 406787; C. 1925. I. 1656.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Karl Thiess, Höchst a. M.-Sindlingen), *Monoazofarbstoffe*. (D. R. P. 414202 Kl. 22a vom 24/2. 1923, ausg. 25/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 409563; C. 1925. I. 2661. — C. 1924. II. 2502.) FRANZ.

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Darstellung von Disazofarbstoffen*, nach D. R. P. 411332, dad. gek., daß man 1 Mol. der Tetrazoverb. der *Benzidin-2,2'-disulfosäure* oder der *Tolidin-2,2'-disulfosäure* hier mit 2 Mol. der *Guajacol-carbonsäure*, $C_6H_3(CO_2H)(OH)^2(OCH_3)^3$ kombiniert. — Die Farbstoffe färben die Faser mit Chrombeize in goldgelben echten Tönen. (D. R. P. 413563 Kl. 22a vom 28/4. 1923 ausg. 11/5. 1925. Zus. zu D. R. P. 411332; C. 1925. I. 2663.) FRANZ.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: Arthur Lüttringhaus, Mannheim, Paul Nawiasky und Alfred Ehrhardt, Ludwigshafen), *Darstellung von Perylenfarbstoffen* nach D. R. P. 412120, dad. gek., daß man an Stelle der dortigen Ausgangsstoffe β -Naphthochinon mit $AlCl_3$ bei An- oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln behandelt. — Man erhitzt ein Gemisch von β -Naphthochinon u. $AlCl_3$ oder eine Suspension dieser Stoffe in o-Dichlorbenzol mehrere Stdn. auf 140—150°, kocht das erhaltene Kondensationsprod. mit verd. Salzsäure aus, löst in Alkalien u. fällt erforderlichenfalls nach dem Filtrieren mit verd. Säuren aus. (D. R. P. 412827 Kl. 22e vom 17/12. 1922, ausg. 28/4. 1925. Zus. zu D. R. P. 412120; C. 1925. I. 2664.) FRANZ.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kalischer und Heinrich Salkowski), *Herstellung eines chlorechten Dichlor-N-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins*. (D. R. P. 413564 Kl. 22b vom 13/1. 1923, ausg. 11/5. 1925. — C. 1925. I. 1019.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Karl Schirmacher, Karl Zahn, Höchst a. M. und Paul Ochwat, Bad Soden a. T.), *Küpenfarbstoffe der Dibenzanthronreihe*. (D. R. P. 413738 Kl. 22b vom 26/6. 1923, ausg. 15/5. 1925. — C. 1924. II. 2792.) FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: Karl Thiess, Höchst a. M.-Sindlingen, Carl J. Müller, Karl Schirmacher und Karl Zahn, Höchst a. M.), *Küpenfarbstoffe*. (D. R. P. 413941 Kl. 22e vom 28/12. 1922, ausg. 20/5. 1925. — C. 1924. I. 2013.) FRANZ.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Hermann Stadlinger, Dr. Carl Huggenberg †. Nekrolog auf den am 24. März 1852 geborenen u. 25. Oktober 1924 gestorbenen bekannten Nahrungs- u. Handelschemiker. (Chem.-Ztg. 48. 865. 1924.) PFLÜCKE.

B. Fanto und B. Herzner, *Studien über Getreidemehle*. III. Mitt. (II. Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 28. 79; C. 1914. II. 850.) Es wurde gefunden, daß beim Vermischen von Mehlauszügen aus Mehlen, deren Quotienten aus l. Protein u. l. Asche (N : A) verschieden sind, Trübungen auftreten, um so mehr, je weiter die Quotienten auseinander lagen. Weiterhin wurde aber ermittelt, daß die Salze nicht beteiligt sind sondern, daß es sich um eine Wechselwrkg. zwischen Albumin u. kolloid gel. Lecithinen handelt. Hieraus wird gefolgert, daß die Literaturangaben über den Gehalt der Mehle an in W. l. N größtenteils unrichtig sind, weil ja in allen Mehlsorten Lecithine neben Albumin vorhanden sind. *Lecithin* wirkt somit ähnlich wie HPO_3 , fallend auf Albumin u. liefert auch mit $AgNO_3$ ähnliche Rk. wie HPO_3 . Hieraus wird auf das Vorhandensein der Gruppe $-PO_3H-O-$ Cholinrest im Lecithinmolekül geschlossen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 49. 153—63. Wien, Hochschule für Bodenkultur.) GROSZFIELD.

J. Hansen und W. Dietrich, *Stärkegewinnung aus Kartoffeln ohne Verlust an Nährstoffen*. Vff. benutzen eine Maschine von KUERS-Tegel, deren Besonderheit

in einem schräg liegenden, verzinkten Auswaschtrög mit rotierenden, sektorförmigen Sieben besteht. Es soll dadurch eine erhöhte Auswaschung erreicht werden u. eine Anreicherung der Nährstoffe in der Pülpe. — In den zu den Verss. dienenden Kartoffeln stellte sich das Nährstoffverhältnis auf 1:9,4—15,2, während in den Abfällen (Pülpe + Wasser) es zwischen 1:3,9—8,8 schwankte. Man kann also ein an Rohprotein reiches Futter gewinnen, u. die N-haltigen Nährstoffe für die Fütterung retten. Vorläufige Verfütterungen der Abfälle, in geeigneter Weise mit Spreu oder Häcksel vermischt, ergaben keine schädliche Wrkg. der in der Kartoffel enthaltenen scharfen Stoffe. (Bied. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 54. 216—18.) HAASE.

Walther Friese, Meerrettich und Meerrettichkonserven. Die Gehalte frischer Meerrettichwurzeln an W. schwanken stark (57—79%), die äußeren Teile enthalten weniger W. als die inneren bei etwa gleichen Aschengehalten. Die aus geraspelten Wurzeln mit W. ausgelaugten Sulfatmengen sind für innere u. äußere Teile etwa gleich. Die Dest. mit Dampf + CO₂ liefert Stoffe, die SO₂ vortäuschen. Auf Sulfitbehandlung ist erst bei mehr als 0,15% SO₂ in der Trockensubstanz zu schließen, bei gleichzeitig erhöhtem Gehalt an SO₂ (über 2,50%). Bei zunehmender Lagerung von Meerrettich u. dessen Konserven wächst der Gehalt an Säure, wahrscheinlich Milchsäure, wobei namentlich bei Luftzutritt nicht wieder behebbarer Verfärbung eintritt. Die Verfärbung wird durch viel Benzoesäure u. Sterilisierung, auch durch Behandlung mit Essig verzögert. Die Gehalte der Aschen an SiO₂ schwanken je nach Sorten, sind an Fe u. Mn fast konstant, an K₂O, CaO, MgO, Al₂O₃ u. Cl ziemlich gleichbleibend, an Na₂O, SO₃ u. P₂O₅ stark schwankend. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 194—203. Dresden, Landesstelle f. öffentl. Gesundheitspflege.) GROSZFIELD.

A. Gronover und F. Türk, Chemische und physikalische Untersuchung von Stallprobenmilch und die Bewertung der Ergebnisse. An 108 Stallprobenmilchen wurde festgestellt, daß die Gefrierpunktserniedrigung weit geringeren Schwankungen unterliegt als fettfreie Trockensubstanz u. Lichtbrechung, weil auch der kranke Organismus bestrebt ist, den n. osmot. Druck aufrecht zu erhalten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 49. 187—93. Karlsruhe, Techn. Hochschule.) GROSZF.

Chas F. Juritz, Das Problem des Noorshonigs. Der von den Bienen aus gewissen Euphorbiaarten, in Südafrika „Noors“ genannt, gesammelte Honig hat einen brennenden Geschmack, den man noch mehrere Stdn. nach dem Genuß fühlt u. ist deshalb als Nahrungsmittel ungeeignet. Der diesen Geschmack hervorrufende Stoff läßt sich aus dem Honig mit Ä. extrahieren u. bleibt nach dessen Abdampfen als bräunliches Öl zurück. Auch durch Erhitzen des mit der gleichen Menge W. verd. Honigs mit Tierkohle u. Filtration läßt er sich entfernen. Er zeigt keinen Alkaloidcharakter u. ist nicht flüchtig. Er läßt sich mit denselben Eigenschaften bereits aus den Blüten extrahieren. Das Problem ist in Südafrika von wirtschaftlicher Bedeutung, da jährlich mehrere 1000 kg Honig derartiger Herkunft unbrauchbar sind. (Chem. News 130. 310—12. Dep. of Agricult., Südaf.) HERTER.

L. T. Wells, Der hohe Futterwert von Baumwollsaatmehl. An Einzelbeispielen u. graph. Darstst. wird nachgewiesen, daß Baumwollsaatmehl die billigste Quelle für Proteinfutter ist. Auch der erhebliche Gehalt desselben an Dünger liefernden Stoffen ist zu beachten. (Cotton Oil Press 9. 23—25. Alabama Polytechnic Institute, Auburn, Ala.) GROSZFIELD.

O. Lünig und Stephan Gerö, Die Bewertung von Wurstwaren auf Grund des Verhältnisses Leimgebende Substanz: Gesamt-Stickstoffsubstanz. Minderwertige Wurstwaren sind durch erhöhten Leimgehalt gekennzeichnet, der nach STRIEGEL (Chem.-Ztg. 41. 323; C. 1917. II. 711) bestimmbar ist. Bei dem Verf. erwies sich die Dauer des Auskochens der Substanz mit W. als prakt. ohne Einfluß, dagegen die Kochdauer mit Weinsäure als von erheblichem Einfluß. Der Austrocknungsgrad

der Fleischware war kaum von Bedeutung. Gefunden wurde das Verhältnis Leim-N : Protein-N bei Rindfleisch zu 48 (sehr sehnarm) bis 83 (sehr sehnreich), bei Rindersehnen zu 730, Schweinefleisch 35—41, Rinderleber 33, Kalbsleber 25, Rinderlunge 64, Kalbslunge 54, Kalbspansen 71. Durch Fäulnisvorgänge steigt der scheinbare Leim-N an. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 49. 179—87. Braunschweig, Techn. Hochsch.) GROSZFELD.

Henry Everaert und Fernand Lescardé, Belgien, *Eierkonservierung*. Die Eier werden in einem Autoklaven in einer Kammer $\frac{1}{2}$ Stde. auf 0° abgekühlt, dann wird in dem geschlossenen Autoklaven die Luft durch ein Gemenge von CO₂ u. N₂ ersetzt. Hierauf wird die Konservierung bei schwachem Überdruck beendet. (F. P. 586496 vom 24/9. 1924, ausg. 27/3. 1925. Belg. Prior. 25/9. 1923.) KAUSCH.

Stephan Döring, Frankfurt a. M., *Milchsäurebakterien enthaltendes Nahrungsmittel*. Feste, unverdauliche, im Darm ihre Form beibehaltende poröse Körper werden mit einer Kultur von Milchsäurebakterien getränkt u. die weitere Entw. der Bakterien wird unterbrochen. (Schwz. P. 109466 vom 19/10. 1923, ausg. 1/4. 1925. D. Prior. 20/10. 1922.) KAUSCH.

Joseph W. Dubraks, Houston, Texas, *Brotherstellungsgemisch* aus einer homogenisierten Mischung von Weizenmehl u. einer Emulsion gekochter Reiskörner. (A. P. 1537043 vom 27/12. 1923, ausg. 5/5. 1925.) KAUSCH.

Jean Despommiers und Paul Gloess, Frankreich, *Gelose aus Seelagen*. Man laugt method. die l. Stoffe mit W. aus unter abwechselndem Abpressen. (F. P. 586692 vom 29/9. 1924, ausg. 1/4. 1925.) KAUSCH.

Thermokept. Corporation, Delaware, übert. von: Francis P. Mc Coll, Ridgewood, und Walter W. Willison, Brooklyn, N. Y., *Kaffeetabletten*. Geröstete Kaffeebohnen werden gemahlen u. die gemahlene Anteile werden geformt u. mit ihrem eigenen Öl imprägniert. (A. P. 1535233 vom 22/12. 1920, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

Rudolf Sieber, *Über das wärmetechnische Verhalten des Sulfitzellstoffkochprozesses*. (Vgl. S. 110.) Besprochen werden Ersparnisse, die durch Isolieren des Kochers zu erzielen sind, Einfluß des Abgasens, der Ausbeute an Zellstoff aus dem Holz, der Anfangstemp. der Kochlauge u. der Holzschnitzel sowie veränderter Füllungsichte auf den Wärmeverbrauch. Weitere Angaben beziehen sich auf die Abfallwärmen des Kochprozesses u. die Möglichkeit ihrer Ausnutzung, Wärmegewinnung durch Ausnutzung der Abgaswärme während der Kochung u. durch Ausnutzung der Entspannungswärme, Analyse des Deckerverf. (Wchbl. f. Papierfabr. 56. 417—21. 517—20. 579—84. Kramfors.) SÜVERN.

A. Forster und Sidney A. Pearman, *Das Bleichen von Handelssulfatpülpe und Baumwolle mit Calciumhypochloritlösungen*. Die Wrkg. der Hypochloritlsg. bei der Bleiche der Zellstoffmassen ist eine doppelte: 1. wird das Lignin entfernt, 2. wird die Cellulose angegriffen unter B. von Oxycellulose. Das Hauptziel der Arbeit war, den besten Weg zur Entfernung des Lignins zu finden, während gleichzeitig die Zers. der Cellulose auf ein Minimum beschränkt bleiben mußte. — Bei den Verss. wurden folgende Werte bestimmt: a) die Löslichkeit des gebleichten Prod. nach 1 Stde. in 100 Teilen einer 3%ig. NaOH-Lsg. bei 100°, b) die während der Bleiche absorbierte Cl-Menge, c) der Ligninwert des gebleichten Prod. Bleichverss. mit Calciumhypochloritlsg., die einen verschiedenen Gehalt an wirksamem Cl besaßen, ergaben, daß die Absorption des Cl in den ersten Std., in

denen auch der Ligninwert schnell sinkt, am bedeutendsten ist. Sie läßt dann nach u. bewirkt nun hauptsächlich eine Oxydation der Cellulose, die um so größer ist, je mehr freies Cl die Bleichfl. enthält. Der Angriff der Cellulose bei dem Bleichvorgang kann aber durch einen Zusatz gesätt. Kalklsg. erheblich vermindert werden. Dieser ruft eine um die Hälfte verringerte Cl-Absorption u. Alkalilöslichkeit der gebleichten Prod. hervor, was einer Abnahme der Celluloseoxydation entspricht, da der Ligninwert nur etwas höher liegt u. sogar mit dem bei der gewöhnlichen Bleiche erhaltenen Wert übereinstimmen kann. Zu jeder Cl-Konz. gehört ein bestimmter Prozentsatz Ca(OH)₂-Lsg., bei dem der Ligninwert u. die Alkalilöslichkeit den günstigsten Wert haben. Verss. über die Einw. von Ca(OCl)₂-Lsgg. auf reine Baumwoll- u. Holzcellulose ergaben, daß die Cellulose während der ersten Tage langsam in Oxycellulose übergeführt wird, die dann unter größerer Cl-Absorption schneller weiteroxydiert wird. Nach einer 14tägigen Bleiche u. darauffolgenden Behandlung der Cellulose mit einer 3%ig. Alkaliisg. bleiben nur 28,6% der Probe erhalten. Wird die Bleichlsg. dagegen mit gesättigter Ca(OH)₂-Lsg. versetzt, so läßt die Cl-Absorption nach 1 Tage sehr nach, so daß nach 14 Tagen noch 70,5% der Celluloseprobe vorhanden sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 233—41. Woolwich.) GRZENKOWSKI.

O. Meier, *Die Fabrikation von Kunsthorn (Galalith)*. An Hand der internationalen Patentliteratur schildert Vf. die Entw. der Fabrikation von Galalith. (Caoutchouc et Guttapercha 22. 12639—42). EVERS.

V. Lange, Kopenhagen, Dänemark, *Wasserdichtmachen von Geweben* usw. Man imprägniert das Gewebe mit einer Lsg. von Balata, Asphalt oder dgl. u. Zucker oder Soda. (E. P. 230859 vom 16/3. 1925, Auszug veröff. 6/5. 1925. Prior. 14/3. 1924.) FRANZ.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Frankreich, *Kunstfäden*. Man verspinnt eine viscose, einen flüchtigen Stoff enthaltende Fl. durch eine erhitzte Gasatm. in einer geschlossenen Kammer u. verwendet eine doppelte Reihe von Erhitzern u. Kühlern zwischen jedem Erhitzungs- oder Abkühlsystem. (F. P. 587184 vom 15/12. 1923, ausg. 14/4. 1925.) KAUSCH.

Société pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta“, Frankreich, *Kunstfäden*. Die Fäden werden in einer gegebenenfalls erhitzten Gasatm. im Innern einer geschlossenen Zelle aus einer mehr oder weniger viscosen Fl., die einen flüchtigen Bestandteil enthält, gesponnen. (F. P. 587222 vom 21/12. 1923, ausg. 14/4. 1925.) KAUSCH.

Tootal Broadhurst Lee Co., R. P. Foulds und F. L. Barrett, *Behandeln von Geweben*. Die nach dem Verf. des E. P. 200881 (C. 1923. IV. 807) durch Behandeln mit H₂SO₄ u. Formaldehyd pergamentierten Gewebe werden durch Behandeln mit einer H₂SO₄ von 80 bis 100 Tw. oder mit Stoffen, welche die gleiche Wrkg. ausüben, wie Phosphor-, Salpeter- oder Salzsäure oder ZnCl₂, weichgemacht; das Gewebe kann vor oder nach dem Pergamentieren u. vor der Behandlung mit der schwachen Säure gemustert werden. (E. P. 230530 vom 6/12. 1923, ausg. 9/4. 1925.) FRANZ.

Calico Printers' Association, Ltd., E. A. Fourneaux und T. B. Rushton, Manchester, *Erzeugung von hohem Glanz oder von leinenähnlichen Effekten auf Baumwolle*. Bei dem Verf. nach dem Hauptpatent wird die Baumwolle nach der Behandlung mit der Thiocyanatls. oder nach der zweiten Mercerisation unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme u. Druck kalandert, geschreinert usw.; hierbei entweicht die Feuchtigkeit u. die Fäden werden flach gedrückt. (E. P. 228654 vom 17/11. 1923, ausg. 5/3. 1925. Zusatz zu E. P. 196696; C. 1923. IV. 341.) FRANZ.

The Calico Printers' Association, Ltd., E. A. Fourneaux und T. B. Rushton, Manchester, *Verfahren, um der Baumwolle ein wollähnliches Aussehen zu geben.* Man behandelt das Baumwollgewebe mit Mercerisierlauge u. dann mit einer Lsg. von Thiocyanaten oder einem Gemisch von Thiocyanaten mit neutralen Salzen bei Temp. von 80 bis 155°, man trinkt z. B. das mit Mercerisierlauge vorbehandelte Gewebe mit einer Lsg. von Ca-thiocyanat von solcher Konz., daß sie bei 150 bis 170° sd., bei 125 bis 150° nicht länger als 1 Min.; die Behandlung kann mehrere Male wiederholt werden; wollähnliche Effekte erhält man, wenn man die Behandl. mit der Thiocyanatlsg. 15 Min. bis 1 Stde. bei 80 bis 120° vornimmt. (E. P. 228 055 vom 17/11. 1923, ausg. 5/3. 1925. Zusatz zu E. P. 196 696; C. 1923. IV. 341.) FRANZ.

Bruno Possanner von Ehrenthal, Deutschland, und Karl Scholz, Tschechoslovakci, *Hanf, Leinen usw. das Aussehen von Baumwolle zu verleihen.* Das Rohmaterial wird fein zerteilt, um die Zellen von einander zu trennen, u. das Bindemittel zu entfernen, gebleicht, imprägniert u. getrocknet. (F. P. 587 276 vom 19/9. 1924, ausg. 15/4. 1925.) KAUSCH.

Ladislaus Emanuel Granton, England, *Beseitigung der Druckerschwärze aus Papier.* Man zerkleinert das Papier in Ggw. von Alkali (-lsgg.) oder eines eine alkal. Wrkg. ausübenden Stoffes u. behandelt dann die erhaltene M. mit Mineralstoffen. (F. P. 587 716 vom 25/9. 1924, ausg. 23/4. 1925.) KAUSCH.

Crane & Company, Dalton, Mass., übert. von: Charles Frank Sammet, Dalton, *Sicherheitspapier*, das mit einem farblosen Glied der Gruppe des Diphenylamins oder seiner Homologen behandelt ist. (A. P. 1535 862 vom 31/10. 1921, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

W. Guiard, Wien, *Siegel.* Scheiben aus Celluloid oder ähnlichen Stoffen, die außerdem Casein, Kunstharze enthalten können u. die mit Mustern versehen sein können, werden mittels einer Klebstofflsg., die aus einer Lsg. von Celluloid in Aceton, A. oder Holzgeist u. Oxalsäure besteht, auf einer Unterlage befestigt; (E. P. 230 087 vom 27/2. 1925, Auszug veröff. 29/4. 1925, Prior. 27/2. 1924.) FRANZ.

H. Hawlik, Breslau, Deutschland und O. Sindl, Mähren, *Herstellung von Viscose und Kunstseide.* Die Cellulose wird zunächst mit den Abfallaugen von früheren Operationen behandelt u. dann mit frischer Alkalilauge von Mercerisierstärke in Alkalicellulose übergeführt; durch diese Arbeitsweise werden die Hemicellulosen vollständiger entfernt als nach den üblichen Verff.; die aus einer solchen Alkalicellulose hergestellte Viscose liefert eine Kunstseide, die sich durch hohen Glanz u. Festigkeit auszeichnet; die Herst. der Alkalicellulose kann nach dem Gegenstromprinzip, oder in einer Reihe nach Art der Diffusionsbatterien angeordneter Gefäße oder in Schleudern ausgeführt werden. (E. P. 229 678 vom 18/2. 1925, Auszug veröff. 22/4. 1925, Prior. 18/2. 1924.) FRANZ.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Deutschland, *Glänzende, feine Kunstfäden aus Viscoselösungen* unter Verwendung eines Fällbades, das 110—160 g H₂SO₄ auf den l enthält u. dessen Salzgehalt (Na₂SO₄) so groß ist, daß es die D. 1,32 bis 1,42 beträgt. (F. P. 587 552 vom 16/10. 1924, ausg. 21/4. 1925. D. Prior. 14/11. 1923.) KAUSCH.

P. Balke und G. Leysieffer, Troisdorf b. Köln a. Rh., *Kautschukähnliche Stoffe.* Man verwendet zur Herst. solcher MM. Abfälle von Celluloid, Cellon usw., die neben der Nitro-, Acetyl- oder Äthylcellulose, Gelatinierungsmittel enthalten. (E. P. 229 674 vom 18/2. 1925, Auszug veröff. 22/4. 1925; Prior. 18/2. 1924.) FRANZ.

Compagnie Lincrusta-Walton Française et Loreid Réunis, Frankreich, *Wiedergewinnung von Lösungsmitteln.* Man führt Luft, die mit den Lösungsmitteln der Celluloseester beladen ist, in ein Magma dieser Ester mit einem Kollodiumlösungsm. (F. P. 586 347 vom 30/11. 1923, ausg. 24/3. 1925.) KAUSCH.

F. Schmidt, Troisdorf b. Köln a. Rh., *Hornähnliche Massen*. Man knetet Eiweißstoffe mit einem Gemisch eines in W. l. Lösungsm. für Celluloseester, das in Mischung mit W. ein Quellungsmitel für Eiweißstoffe ist, u. W.; die erhaltene gelatinierte M. wird dann mit einer celluloidartigen M., die mit einem Gemisch eines Lösungsm. u. W., oder mit einem Lösungsm. oder mit W. in der Wärme geknetet worden ist; man kann Nitro- oder Acetylcellulose, Äthyl- oder Benzylcellulose verwenden, als Eiweißstoffe werden Casein, Soyabohneneiweiß, usw. benutzt, brauchbare Lösungsm. sind A., Glykoldiacetat, Milchsäureäthylester u. Aceton. (E. P. 230 025 vom 26/1. 1925, Auszug veröff. 22/4. 1925; Prior. 27/2. 1924.) FRANZ.

J. Paiseau, Courbevoie, Seine, Frankreich, *Herstellung von Perlessenz*. Zum Reinigen von Fischschuppen nach dem Verf. des Hauptpatentes verwendet man Galle, gallensaure Salze, rizinusölsulfosaure Salze, Eiweißstoffe oder eine alkoh. Lsg. von Saponin. (E. P. 229 585 vom 25/8. 1924, ausg. 19/3. 1925. Zusatz zu E. P. 188 774; C. 1923. II. 815.) FRANZ.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Etienne Audibert, *Die Herstellung synthetischer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenstoff-Wasserstoffgemischen*. Vf. beschreibt die bisherigen Verss. zur Herst. von CH₃OH mittels Kontaktmetallen u. erörtert ausführlich u. kritisch die Gew. des „Synthols“ (vgl. FISCHER, Brennstoffchemie 4. 276; C. 1924. I. 1297). Eingehend werden dann die im Labor. der staatl. Pulververwaltung ausgeführten Verss. zur Herst. von CH₃OH mit Metall- u. Metalloid-Suboxyden als Kontaktkörpern, deren Aufbereitung, die Behandlung des CO-H₂-Gemisches sowie die bei 200 at u. Temp. von 225–300° bzw. über 300° erzielten Ergebnisse, endlich die Einw. von Alkalien geschildert. Zum Schluß hebt Vf. das starke Reduktionsvermögen der Suboxyde, die sich als ungesätt. Doppelsalze an der Luft sofort oxydieren, die völlige Hydrierung des CO bewirken u. ebenso wie die von SABATIER u. seinen Mitarbeitern studierten Kontaktmetalle noch vielfache Verwendbarkeit besitzen dürften. Die Hydrierung des CO erfolgt jedenfalls nach der Gleichung: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$, auf Grund deren 82% des ob. Heizwerts des Gasmisches in fl. Form gewinnbar sind. Bisher handelt es sich um Labor.-Verss. mit völlig reinen Gasen, der unbedingte Ausschluß von O₂, CO₂ u. Wasserdampf dürfte in der Praxis Schwierigkeiten bieten. (Chimie et Industrie 13. 186–94.) WOLFFRAM.

F. Häusser und R. Bestehorn, *Versuche über die Verbrennlichkeit und Festigkeit von Hüttenkoks in größeren Körnungen*. Bei Öfen gleicher Breite besitzt der in kürzerer Zeit gegarte Koks trotz höherer Ofentemp. eine etwas bessere Verbrennlichkeit. Die Garungsdauer ist also von größerem Einfluß, als die Garungstemp. Die Kammerbreite scheint bei Einhaltung angemessener Garungszeiten für die Verbrennlichkeit keine wesentliche Rolle zu spielen. Aus schmalen Kammern fällt der Koks kleinstückiger. Unnötig langes Erhitzen ist nicht ohne Nachteil für die Verbrennlichkeit, die aber im Ganzen durch die Garungsverhältnisse wenig beeinflußt wird.

Wesentlicher ist die Art der Kokskohle. Manche Kokssorten zerspringen im Feuer, was die Verbrennlichkeit erhöht, aber Schwierigkeiten durch Hängen der Beschickung veranlassen kann; Ribbildung bei anderen Sorten wirkt auch günstig auf die Verbrennlichkeit. Die Wrkg. einer passenden Vermischung mehrerer Kohlensorten auf das Koksergebnis ist noch mehr zu berücksichtigen.

Zumischung Fe-haltiger Stoffe zur Kokskohle bringt keine besonderen Vorteile. Von größter Bedeutung für die Verbrennlichkeit erwies sich die Stückgröße des Kokes. Es ist bekannt, daß kleinstückiger Koks eine besser zusammengeballte, daher heißere Verbrennungszone, besseres Gas bei gleichen Betriebsverhältnissen, d. h. höhere Verbrennlichkeit gibt, als großstückiger. Aber Vf. liefern den ziffern-

mäßigen Nachweis, daß dadurch die Verbrennlichkeit in weit höherem Maße beeinflusst wird, als durch alle anderen Umstände. (Ber. Ges. f. d. Kohlentech. [Dortmund] 1925. 345—86. Dortmund-Eving.) BÖRNSTEIN.

Frederick Vincent Tideswell und Richard Vernon Wheeler, *Gestreifte bituminöse Kohle, Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kohle*. Vff. hatten früher (Journ. Chem. Soc. London 115. 619; C. 1920. IV. 197) gefunden, daß die Komponenten der streifigen Kohle sich u. a. durch ihren Gehalt an „inerten“ u. „reaktionsfähigen“ Anteilen unterscheiden. Nach weiteren Unterss. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2345; C. 1923. IV. 748) u. auf Grund theoret. Erwägungen über die Veränderung der Pflanzenteile beim Inkohlungsprozeß halten es Vff. für wahrscheinlich, daß die reaktionsfähigen Anteile von *Vitrain*, *Clarain* u. *Durain*, Huminstoffe sind, die im Laufe der Entw. durch Dehydrierung, B. innerer Anhydride u. Lactone unl. in Alkali geworden sind. Sie sind entstanden aus den zersetzlichen Pflanzenteilen (cellulos. u. verholzte Gewebe, Zellinhalt); die inerten Prodd. stammen dagegen aus den widerstandsfähigeren Pflanzenteilen (Sporen, Cuticulargewebe, Wachse u. Harze). (Journ. Chem. Soc. London 127. 110—12. Sheffield, Univ.) BIELENBERG.

Wilfrid Francis und Richard Vernon Wheeler, *Die Oxydation der gestreiften bituminösen Kohle bei niederer Temperatur. Untersuchung über die Zusammensetzung der Kohle*. (Vgl. vorst. Ref.). Vff. haben Vitrain, Durain u. Fusain einer Nottinghamshirekohle bei Temp. von 100, 150 u. 200° mehrere Monate einem feuchten Luftstrom ausgesetzt u. die dabei erhaltenen flüchtigen Prodd. u. die Veränderung der Substanz hinsichtlich der Menge der flüchtigen Bestandteile, des Heizwertes, der Menge u. Zus. der α -, β - u. γ -Bestandteile usw. untersucht. Für die B. alkalilöslicher Huminstoffe war 150° die optimale Temp. Aus den drei genannten Komponenten der Streifenkohle wurden Huminstoffe erhalten, die ähnliche Zus. u. Eigenschaften zeigten; Vitrain lieferte die größte Menge (97%), Fusain die geringste. Vff. sehen hierin einen Beweis für die Ansicht von TIDESWELL u. WHEELER (vgl. vorst. Ref.), wonach die Komponenten der Streifenkohle sich wesentlich durch ihren Gehalt an reaktionsfähigen Stoffen unterscheiden; diese Stoffe besitzen ähnliche chem. Natur. Die B. alkalil. Substanzen bei der Oxydation betrachten Vff. als eine Art Regeneration. Nach Entfernung der alkalil. Substanzen hinterbleiben die nicht humifizierten Pflanzenreste, wie Sporen, Cuticulargewebe usw.; das sind die inerten Kohleanteile. — Vff. haben weiter gefunden, daß der langwierige Oxydationsprozeß mit Luft mit gleichen Erfolg durch einen kürzeren mit H₂O₂ ersetzt werden kann. (Journ. Chem. Soc. London 127. 112—25. Sheffield, Univ.) BIELENBERG.

Frederick Vincent Tideswell und Richard Vernon Wheeler, *Über Fusain und seine Oxydation. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kohle*. (Vgl. vorst. Ref.). Vff. haben verschiedene Fusainproben u. die zugehörigen Kohlen auf ihre Aufnahmefähigkeit für O₂ bei verschiedenen Temp. untersucht. Anfänglich (bis 30°) absorbiert Fusain stärker, bei höheren Temp. die Kohle. Vff. glauben deshalb, daß Fusain die Selbstentzündung einleitet. Vff. weisen ferner darauf hin, daß Fusain bei aerobem Zerfall der Pflanzensubstanzen entsteht; es ist nun möglich, daß die Pflanzenreste dem Luftzutritt entzogen wurden, ehe noch vollständige Zers. erfolgt war. Demzufolge können Fusaine vorkommen, die nur äußerlich fusainisiert sind; daher auch die teilweise erheblichen Unterschiede in der Zus. u. den Eigenschaften der Fusaine. (Journ. Chem. Soc. London 127. 125—32. Sheffield, Univ.) BIELENBERG.

E. Parisi, *Über die Anwesenheit einer schwefelhaltigen Verbindung in tiophenfreien Benzolen des Handels*. Es handelt sich um Verunreinigung mit *Diphenylsulfon* (Sulfobenzid). (Annali Chim. Appl. 15. 121—23. Bologna.) GRIMME.

Julius Fabian, *Gaskühlung unter Rückgewinnung der Wärme*. Vf. beschreibt die Gaskühlanlagen der Allgemeinen Vergasungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin-Halensee, bei denen das *Generatorgas* durch direkte Berieselung mit W. gekühlt wird, das W. durch Berieselung die aufgenommene Wärme an den Gebläsewind durch Sättigung mit Wasserdampf überträgt. Die vollständige Kühlung des W. erfolgt in einem Kaminkühler. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 485—88. Berlin-Halensee.)

JUNG.

Richard Schlögl, *Beobachtungen bei der Instandsetzung einer Leichtölanlage*. Für die Gewinnung u. Weiterverarbeitung von Leichtöl ist die Verwendung einwandfreien Waschöles u. die Schaltung der Bzl.-Wäscher nach der Schwefel- u. Cyanscheidung von größter Bedeutung. (Petroleum 20. 535—39. 1924. Wien-Simmering.)

PFLÜCKE.

Frank D. Moses, *Blaues Wassergas*. Kurze Schilderung der Einführung des blauen (d. h. nicht mit Carburationsmitteln aufgebesserten) Wassergases (heute meist sachgemäßer als „Koksgas“ bezeichnet) in Amerika durch DELLWIK zur Beleuchtung mit Fahnehelm-Brennern (kammförmigen Glühkörpern aus Magnesia) u. für techn. Heizzwecke. Beschreibung des Vorgangs der Gaserzeugung u. der dazu verwendeten App. Verdrängung durch Naturgas, dagegen Weiterentw. in Europa durch DELLWIK, bes. zum Schweißen wegen seiner hohen Flammentemp. u. des geringen Luftbedarfs geeignet. (American Gas Journal 122. 1—2 u. 18.) WOLFFR.

Percy Lewis-Dale, *Flüssige Kohlenwasserstoffe, entstanden beim Komprimieren von Ölgas*. Die hierbei in einer Anlage von PINTSCH erhaltene Fl. u. das gleichzeitig entstandene Ölgas sind bereits von ARMSTRONG u. MILLER (Journ. Chem. Soc. London 1886. 74) untersucht worden. Vf. hat beabsichtigt, die in einer Anlage nach POPE gewonnene Fl. mit der von ARMSTRONG u. MILLER (l. c.) untersuchten zu vergleichen u. eine Verwertungsart dafür zu suchen. Die Fl. entsteht in beschränkter Menge beim Komprimieren von Ölgas auf 10 Atm.; sie wurde durch unmittlere fraktionierte Dest. verbunden mit Bestst. der D., des Brechungsindex u. der Jodzahl in Fraktionen zerlegt. Die Fl. hat ein rotgelbes Aussehen, spezif. Geruch, D. etwa 0,84, n_D etwa 1,47, Jodzahl nach WIJS etwa 70, Wärmeeinheiten (brit.) etwa 23000. Die Fl. hat man verwendet zur Darst. von Bzl. u. Toluol, als Heizmittel für die Ölgasretorten u. sonstige Öfen, nach Dest. u. chem. Aufbereitung als Motortreibstoff, als Lösungsm. u. als Farbträger in Farben u. Firnissen. Am aussichtsvollsten scheint die Verarbeitung der Fl. auf Motortreibstoff zu sein. Das Ergebnis des Vergleichs faßt Vf. dahin zusammen, daß die von ihm geprüfte Fl. prakt. gleich der von ARMSTRONG u. MILLER (l. c.) untersuchten Fl. ist, u. daß mit sehr geringen Ausnahmen die gleichen Bestandteile gefunden worden sind. Ggw. von Monoalkylacetylen, wahrscheinlich *Athylacetylen*, ist in der Fl. nachgewiesen worden, etwa 1 cem in 11 Fl. Die Umwandlung der Fl. in einen brauchbaren Motorbrennstoff ist mit Schwierigkeiten verbunden. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Polymerisation der bei etwa 80° sd. Fraktion der Fl. gewidmet, da sich die Polymerisation als von prakt. Bedeutung für die Darst. von Motortreibstoff erwies. Die höheren Fraktionen u. die Rückstände absorbierten O₂, was auf Ggw. von Diolefinen u. cycl. Verb. mit 1 oder 2 doppelten Bindungen hinweist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 189—94.)

RÜHE.

Robert Lindsay und **L. M. Pease**, *Ölgaserzeugung*. Ausführliche Beschreibung der in New Bedford errichteten neuen Anlage zur Erzeugung von Ölgas, der Arbeitsweise u. der dabei auftretenden Schwierigkeiten. (American Gas Journal 122. 179—80 u. 191.)

WOLFFRAM.

Gustav Keppeler und **Friedrich Kranz**, *Über die Wasserbindung im Hochmoorhumus*. (Vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 68. 585; C. 1924. II. 905.) Nach Wo. OSTWALD (Kolloid-Ztschr. 29. 316; C. 1922. I. 937) unterscheidet man

beim *Rohtorf* 1. freies, aus dem Torf absickerndes W. (Okklusions-W.), 2. Abpressbares W. (Capillar-W.), 3. Haft-W. (Kolloid-W.), 4. Chem. gebundenes W. — Vf. nimmt Dampfdruck-Konz.-Diagramme auf, um dadurch einen Überblick über die W.-Bindung in qualitativer u. quantitativer Beziehung zu bekommen. — Aus älterem Sphagnumtorf wird möglichst reines Torfhumusgel gewonnen u. dieses durch Gefrieren, Erhitzen auf 100 u. 230° verändert. Durch Gefrieren wird der Dispersitätsgrad vergrößert u. es tritt eine Lockerung der W.-Bindung u. dadurch bessere Abpreßbarkeit ein. Auch erhitzter Torf läßt sich beim Abpressen weiter entwässern. Von diesen Präparaten wurden im App. von ZSIGMONDY-BACHMANN die Dampfensionen in ihrer Abhängigkeit von Trocknung u. Wiederwässerung untersucht. Dabei ergaben sich folgende Grenzen des Minimal-W.-Gehaltes:

	nach Absickern	abgepreßt	lufttrocken	wieder stark benetzt
Unveränderter Torfhumus.	85	75—80	18	43
Gefrorener „	84	70	15	40
Auf 100° erhitzter „	83	70	8	33
Auf 230° erhitzter „	61	50	2,5	10

(Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 318—29. Hannover, Techn. Hochsch.) LASCHE.

H. G. Shatwell, *Hydrierung nach dem Bergiusverfahren*. Kurzer Überblick über die vom Vf. u. anderen Autoren angestellten Verss. zur Hydrierung von Asphalt, Paraffin, Schmieröl, Kokereiteer, Baumwollsaatöl, Kohle usw. nach dem Bergiusverf. (Chemistry and Ind. 44. 471—77. Birmingham, Univ.) BIELENBERG.

M. Bakusin, *Über die Adsorptionsprozesse in naphthaführenden Schichten*. Vf. reinigte Erdöl durch Filtration oder bloßes Berühren mit Kaolin, Ton, Tierkohle usw. Eine ähnliche Adsorption des Bitumen aus dem Erdöl findet auch in der Erdkruste statt. In der Tat waren aus naphthaführenden Schichten entnommene Gesteine bitumenhaltig; sie gaben ihr Bitumen an Bzl., CS₂ oder Chlf. nicht ab; ihre Asche adsorbierte Bitumen aus Erdöl. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1919. 1143—54. Petrograd.) BIKERMAN.

Heilmann, *Benzinabscheider*. Die von HARTLEB aufgestellten Anforderungen an Benzinabscheider werden vom Vf. als unerfüllbar erklärt, der hierfür empfohlene App. von ELISE SCHULZE wird eingehend krit. besprochen, andere Bauarten finden Erwähnung. (Gesundheitsingenieur 48. 161—63. Dresden.) WOLFFRAM.

Gasinstitut Karlsruhe, *Bericht über die Prüfung des „Union“-Heizwertschreibers*. Der von O. DOMMER kürzlich gebaute, von der Union, Apparatebaugesellschaft m. b. H., Karlsruhe i. B., u. von der N. V. Union, Utrecht, Holland, in den Handel gebrachte Heizwertschreiber wurde mit dem *Junkersschen Gascalorimeter* verglichen, wobei sich durchaus zufriedenstellende Ergebnisse zeigten. (Gas- u. Wasserfach 67. 780—82. 788—91. 1924. Karlsruhe.) SPLITTGERBER.

Léon Mourgeon, Frankreich, *Kohlendestillation*. Ein Teil des erhaltenen Gases wird bei seinem Durchgang durch die Rekuperationsapp. von den Ölen u. dem Teer befreit u. dann durch einen Wiedererhitzer nach dem Boden des Ofens geleitet. (F. P. 587521 vom 24/12. 1923, ausg. 20/4. 1925.) KAUSCH.

Walter Edwin Trent, V. St. A., *Koks*. Organ-gebundenen S enthaltende Steinkohle wird mit Kalk innig zu einer plast. M. vermisch. (F. P. 586490 vom 24/9. 1924, ausg. 27/3. 1925. A. Prior. 6/10. 1923.) KAUSCH.

Jackson Research Corporation, V. St. A., *Kohledestillation*. Man erhitzt die Kohle in einer inerten Gasatm. von geringer Dampftension. (F. P. 587047 vom 8/10. 1924, ausg. 9/4. 1925.) KAUSCH.

Alfred Jean André Hereng, Frankreich, *Brennstoffdestillation* in neutraler Atm. ohne Veraschung, wobei die Calorien in den erhaltenen Gasen zum Erhitzen u. Trocknen anderer alsdann der Verkohlungs dienender Retorten verwendet werden. (F. P. 587150 vom 4/12. 1923, ausg. 11/4. 1925.) KAUSCH.

Société de Fours à Coke et d'Entreprises Industrielles, Frankreich, *Teerdestillation*. Die Dest. wird in einer Reihe von Kolonnen durchgeführt, die unten erhitzt u. oben abgekühlt werden. Gas wird eingblasen, das die Destillationsprodd. durchdringt u. die Destillationstemp. herabsetzt. (F. P. 587815 vom 22/10. 1924, ausg. 24/4. 1925.) KAUSCH.

Société l'Oxylithe, Frankreich, *Benzol aus Steinkohlendestillationsgasen*. Man entwässert die Gase vor der Abkühlung. (F. P. 587172 vom 14/12. 1923, ausg. 14/4. 1925.) KAUSCH.

Hugo Trenkler, Deutschland, *Verwendung ölhaltiger Schiefer*. Man dest. die Schiefer u. verwendet dabei als Gas ein Gemisch von Leucht- oder Verbrennungsgas u. Wassergas. (F. P. 587373 vom 14/10. 1924, ausg. 17/4. 1925. D. Prior. 15/2. 1924.) KAUSCH.

Jackson Research Corporation, V. St. A., *Extraktion von Petroleum aus solches enthaltenden erdigen Stoffen*. Man erhitzt die Stoffe in einer Retorte oder einem Ofen auf höchstens 425°. (F. P. 586871 vom 6/10. 1924, ausg. 4/4. 1925.) KAUSCH.

Edouard Bouchaud-Praceiq, Frankreich, *Petroleumersatz*. Man behandelt animal. oder vegetabil. Fette enthaltende Stoffe mit Ätzalkali (Ca[OH]₂), entwässert sie, wäscht Glycerin u. Zucker aus u. dest. sie trocken. (F. P. 587617 vom 18/10. 1924, ausg. 21/4. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Säureschlammölbehandlung*. Man dest. das Schlammöl im Vakuum u. entfernt auf diese Weise die H₂SO₄ u. dgl. daraus. (A. P. 1535213 vom 16/5. 1921, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Independence, Kansas, *Behandlung von Kohlenwasserstofföl*. Man dest. das Öl in Ggw. von HCl u. Fullererde. (A. P. 1535653 vom 20/8. 1920, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Independence, Kansas, *Behandlung von Petroleumöl*. Man entwässert das emulgierte Öl durch Ausfrieren u. dest. es unter Druck, um schwere KW-stoffe in leichte KW-stoffe (Gasolin, Kerosin o. dgl.) überzuführen. (A. P. 1535654 vom 18/9. 1920, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Gustav Egloff** und **Harry P. Benner**, Independence, Kansas, *Behandlung von Öl*. Der zum Behandeln (Kracken) der KW-stofföle bestimmte Ofen besteht aus einem Ofen, durch den ein spiralförmiges mit gerauhter Oberfläche versehenes Rohr für das Öl hindurchgeht. Außerdem ist eine Dampfkammer, ein Dephlegmator u. Kondensator vorgesehen. (A. P. 1535655 vom 8/10. 1920, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Universal Oil Products Company, Chicago, übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, *Behandlung von Säureschlammöl*. Man dest. das Öl unter Druck, entfernt die H₂SO₄ u. dgl. u. gewisse leichte Öle aus den Dämpfen, kondensiert, trennt u. sammelt sie. (A. P. 1535656 vom 16/5. 1921, ausg. 28/4. 1925.) KAUSCH.

Hermann Plauson, Hamburg, und **Hans Miedel**, Bern, *Beständige Mischung von Benzin mit damit schwer mischbaren, flüssigen Brennstoffen*, wie A. oder A. u. Aceton. Es wird ein A. verwendet, der mit Carbiden solange behandelt wurde, bis die C₂H₂-Entw. aufgehört hat. (Schwz. P. 108710 vom 15/11. 1923, ausg. 2/2. 1925.) KAUSCH.

Jakob Mulder und Dirk Christian Endert jr., Holland, *Entfernung der Restgase aus Behältern für Brennstoffe* (Petroleum usw.). Man bringt Öffnungen zum Lufteintritt in den Behältern an u. saugt mit starken Ejektoren ab. (F. P. 586638 vom 26/9. 1924, ausg. 31/3. 1925. Holl. Prior. 28/9. 1923.) KAUSCH.

Frederick C. Alsdorf, Columbus, V. St. A., *Straßenbelag*. Gekörnte mineral. Stoffe werden erhitzt, mit geschmolzenem Asphalt u. gegebenenfalls weiteren Mengen gekörnter mineral. Stoffe vermischt, etwas Mineralöl hinzugefügt, die M. durch vorsichtigen Zusatz von W. abgekühlt u. schließlich durch Eingießen in tonhaltiges W. gekörnt. (A. P. 1531723 vom 27/8. 1923, ausg. 31/3. 1925.) KÜ.

René Paul Delaplace, Frankreich, *Erhöhung der Viscosität von Mineralölen*. Diese wird durch B. von kolloidalem Al_2O_3 aus Na-Aluminat u. einer Fettsäure in der Fl. unter Erwärmen erreicht. (F. P. 586931 vom 2/9. 1924, ausg. 6/4. 1925.) KAUSCH.)

Deutsche Petroleum-Aktien-Gesellschaft, Deutschland, *Schmieröl* bestehend aus mit Stoffen von höherem Kp. (Alkalien, Erdalkalien) dest. Mineralölen. (F. P. 586599 vom 25/9. 1924, ausg. 30/3. 1925. D. Prior. 17/11. 1923.) KAUSCH.

Alexis Jean Marie Riolland, Frankreich, *Neutraler Brennstoff*. Nebenprod. (aromat. KW-stoffe, Amine, Phenole) der Leuchtgaserzeugung werden mit PAc. innig gemischt. (F. P. 586311 vom 28/11. 1923, ausg. 24/3. 1925.) KAUSCH.

Robert Maria Gerlach, Deutschland, *Gemische von Alkohol und Kohlenwasserstoffen*. Man fügt den Gemischen bis 1% einer brennbaren organ. Säure oder eines Gemisches solcher zu. Es entstehen so Metalle u. ihre Legierungen nicht angreifende *Motortreibmittel*. (F. P. 586651 vom 27/9. 1924, ausg. 1/4. 1925.) KAUSCH.

Hermann Plauson, Hamburg, und **Hans Miedel**, Bern, *Brennstoff für Explosionsmotoren*. Solche aus hochsd. KW-stoffen erhaltene leichtsd. gesätt. aliph. KW-stoffe, bei deren Herst. durch einen Krackprozeß Wasserdampf zugesetzt wurde, werden mit anderen Motortreibmitteln (A., Aceton, Bzl.) gemischt. (Schwz. P. 108709 vom 4/10. 1923, ausg. 2/2. 1925.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

Karl Schaum, *Über einige Vorgänge und Zustände in photographischen Bindemitteln und anderen Gelen*. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 52; C. 1924. II. 2311.) Die Quellung eines photograph. Bindemittels soll umkehrbar sein, weil sonst Schichtverziehungen auftreten. Vf. untersucht gemeinsam mit Ph. Flörke diese Verhältnisse. Kontinuierliche Verziehungen treten bei 9:12 Platten bis zu 0,02% auf. Lokale Verziehungen können diese überlagern. Erstere lassen sich durch Einkopieren eines Meßrasters unschädlich machen, was bei letzteren schwer möglich ist. Durch Erhitzen der Platten (8 Stdn. 80°) vor der Exposition u. nachherige Behandlung mit Chromalaun läßt sich die Formveränderung weitgehend vermeiden, doch treten dadurch häufig Empfindlichkeitsverringern u. Schleierbildung auf. — Die Ursache lokaler Verzerrung ist meist mangelhafte Adhäsion bei der Entquellung. Die Kohäsion nimmt bei der Austrocknung schnell zu u. es entstehen Schrumpfungsspannungen, die die Ursache der kontinuierlichen Verziehungen sind. — Hydrosoltropfen geben beim Eintrocknen auf glatter Oberfläche charakterist. Faltungs- u. Rissfiguren. Die Schrumpfung der Gelatine beim Trocknen verursacht eine raue Oberfläche, die eine diffuse äußere Reflexion bei der Exposition bewirken kann. — Durch partielle Quellung (Aufbringen eines W.-Tropfens) entstehen merkwürdige Reliefs. Eingebettete Fremdstoffe erleiden eine Verlagerung, auch Zonenbildung ähnlich den Liesegangschen Ringen tritt auf. — Doppelbrechung konnte Vf. an eingetrockneten Tropfen zahlreicher Gele, besonders in der Umgebung eingelagerter Fremdkörper feststellen. (Kolloid-Ztschr. 36. 199—203. Erg.-Bd. Gießen, Physik.-chem. Inst.) LASCH.

Lüppo-Cramer, *Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes*. II. Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 91; C. 1925. I. 1836.) Vf. unterscheidet zwei Arten von adsorbiertem Ag im latenten Bild: solches, das mit Oxydationsmitteln gelöst werden kann, u. solches, das unl. im Innern des Kornes sitzt. Für die Entwickelbarkeit ist das freie nicht okkludierte oder adsorbierte Ag entscheidend. Der unl. Teil kann für die Hervorbringung nutzbar gemacht werden durch sogenannte Keimbloblegung, die sich besonders gut bewerkstelligen läßt durch Baden der Platte in Lsgg. von KJ, KCN, KSCN oder Na₂S₂O₃. Im 1. Anteil können durch desensibilisierende Farbstoffe bei Ggw. von KBr die Keime aus der Wirkungssphäre der Adsorption verdrängt werden. („Keimisolierung“.) Eine weitere Eigenschaft der Keime ist ihre Fähigkeit, durch Alkali aktiviert zu werden; in diesem Zustande sind sie für Oxydationsmittel viel leichter angreifbar. Es wird gezeigt, daß diese „Keimaktivierung“ eine Überführung des Ag in einen höheren Dispersitätsgrad, eine Peptisation, ist. Die Entstehung von latentem Schleier auf Platten, die mit NH₃ gereift u. dann mit Säure behandelt wurden, läßt sich damit zwanglos erklären. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 122—31.) KELLERMANN.

Lüppo-Cramer, *Über den latenten Schleier*. Schleierbildung ist allen Platten eigen, die beeinflussen AgBr-Körner unterscheiden sich mikroskop. nicht von den anderen. Die ohne Lichtwrkg. entwickelbaren Körner entstehen durch Überschreitung der Reifungsschwelle. Schleierentfernende Reagentien setzen meist auch die Empfindlichkeit in hohem Maße herab. Die Unterss. des Vf. über Keimisolierung (vgl. vorst. Ref.) finden hier Anwendung, indem sich die Schleierkeime durch Behandlung der Platte mit p-Phenylendiamin aus der Wirkungssphäre der Adsorption verdrängen u. durch die gleichzeitig anwesende Säure zerstören lassen. Diese Wiederherstellung verschleierter Platten läßt sich jedoch nicht allgemein anwenden. — Latente Eindrücke, die nicht durch strahlende Energie verursacht sind, werden unter dem Namen sekundärer Schleier zusammengefaßt. Vf. wendet sich gegen die von mehreren Autoren vertretene Theorie, sekundärer Schleier werde durch Lumineszenzerscheinungen gebildet, er bringt seine B. in Verb. mit einer Peptisation der Reifungskeime (Keimaktivierung). Die Verhinderung der Schleierbildung durch Desensibilisatoren zeigt deren oxydativen Charakter. — Das Auftreten von Schleier an den Gußrändern einer Platte wird damit erklärt, daß beim Eintrocknen das der Schleierbildung entgegenwirkende Br-Salz aus dem zuerst trocknenden Rande in die Plattenmitte diffundiert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 184—99.) KELLERMANN.

Lüppo-Cramer, *Zur Kenntnis des Reifungsprozesses*. III. Mitteilung. (II. vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 111; C. 1925. I. 1835.) Farbstoffe üben eine Schutzwrgk. auf kolloidales AgBr aus, besonders gegenüber der reifenden Wrkg. des NH₃ in einer Lippmannemulsion. Erklären läßt sich die Erscheinung durch Keimvergiftung, die eine Rekrystallisation des durch NH₃ gelösten AgBr verhindert. Bei der Herstellung einer Emulsion ist die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten nicht gleichgültig. Gießt man Bromsalzgelatine in Ag-Salzgelatine, so wird beträchtlich geringere Empfindlichkeit erzielt als bei umgekehrtem Verfahren. Die Korngrößen sind in beiden Fällen gleich. Zur Erklärung werden innergranuläre Reifungsvorgänge herangezogen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 137—44.) KELL.

Hans Arens, *Zur Deutung der photographischen Umkehrungserscheinungen*. Es werden 4 Arten von Umkehrung untersucht. 1. Die Solarisation. 2. Der Villard-Effekt, d. i. die Umkehrung des latenten Röntgenbildes durch Tageslicht. 3. Der Herschel-Effekt, d. i. die Umkehrung des latenten Tageslichtbildes durch Ultrarot. 4. Die Desensibilisation. 1. Vf. widerlegt die Lüppo-Cramersche Solarisationstheorie

u. kommt selbständig auf anderem Wege zu demselben Resultat wie SCHEFFERS (Ztschr. f. Physik 20. 109; C. 1924. I. 1475). Er zeigt durch Behandeln der Platten mit $K_2Cr_2O_7$ u. andererseits mit KBr, daß die Ag-Menge an der Oberfläche des Kornes auch während der Solarisation zunimmt. Durch „physikal. Entwickeln“ chem. anentwickelter Platten zeigt er, daß eine Vermehrung des Ag mit einer Verminderung der Entwickelbarkeit gepaart sein kann, daß für die Entwickelbarkeit also auch die Struktur des Ag eine Rolle spielt. Er nimmt an, daß die Solarisation auf eine Koagulation der Ag-Teilchen u. damit Verminderung der entwicklungsaktiven Oberfläche beruht. Er kann diese Annahme durch eine Reihe von Verss. beweisen. Der Einwand von LÜPPO-CRAMER (Ztschr. f. Physik 29. 387; C. 1925. I. 1835), daß die Solarisation bei mit $NaNO_3$ gebadeten Platten ausbleibt, wird widerlegt. Die Solarisation tritt auch hier ein, wird nur durch das Sichtbarwerden der direkten Schwärzung überdeckt. Vf. kann auch bei einer Lippmann-Platte die Solarisation nachweisen.

2. Vf. nimmt mit LÜPPO-CRAMER an, daß durch Röntgenstrahlen weit dispersere Keime entstehen als durch Tageslicht. Dann kann man sich vorstellen, daß ein Tageslichtkeim viele Röntgenkeime überdecken u. so wirkungslos machen kann. Damit kann man die anomale Addition u. in Fällen starker Röntgenverbelichtung die Aufhellung erklären. Auch diese Annahme kann Vf. durch Verss. mit $K_2Cr_2O_7$ stützen. 3. Verss. mit $K_2Cr_2O_7$ zeigen, daß es sich beim Herschel-Effekt um keine Koagulation handelt. Vf. findet das Auftreten der Aufhellung bedingt durch die Anwesenheit von Br-Ionen. Da er auch durch Ultrarot-Belichtung einer Silber-Gelatineplatte u. darauffolgende „physikal. Entwicklung“ den Effekt nicht erhält, nimmt Vf. eine Oxydation an, die durch Anwesenheit von Br-Ionen u. von unzersetztem AgBr bedingt ist. Vf. benutzt Lichtfilter, die von 7000 Å an Rot u. Ultrarot durchlassen.

4. Die Wrkg. der von LÜPPO-CRAMER entdeckten Desensibilisatoren faßt Vf. als eine opt. Sensibilisation des Herschel-Effekts für das sichtbare Gebiet auf. Hierfür spricht einerseits das Zusammenfallen des Absorptionsspektrums des Desensibilisators mit dem Wirkungsbereich des Effektes, andererseits eine Reihe von Analogien mit dem Herscheleffekt bei der Einw. verschiedener Agentien auf die Platte. Um die Solarisation an desensibilisierten Platten zu erklären, gebraucht Vf. eine Hypothese, die auf die Lüppo-Cramersche Diffusionstheorie der Solarisation zurückgeht. Hier erscheint die Anwendung dieser Theorie berechtigt, da hier an der Oberfläche des Kornes die Verhältnisse anders liegen als im Innern, weil der Desensibilisator nur an der Oberfläche vorhanden ist. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß an Platten, bei denen der Desensibilisator schon beim Guß zugesetzt war, die Solarisation ausbleibt. (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 337–86. Göttingen, Univ.)

LESZYNSKI.

J. Eggert und W. Noddack, *Zur Prüfung des Quanten-Äquivalentgesetzes an einigen Halogensilberemulsionen*. Vf. bestimmen nach früher angegebenen Methoden (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1923. 116; C. 1923. III. 973) die Absorption einer reinen AgCl-Emulsion von demselben Ag- u. Gelatinegehalt wie die früher untersuchte AgBr-Emulsion. Für $\lambda = 436$ u. $\lambda = 405$ absorbiert AgCl praktisch nichts, so daß der Unterschied der Gesamtabsorption der beiden Emulsionen dem AgBr zuzuschreiben ist. Die so erhaltenen Werte stimmen mit den früher angegebenen Werten der Vf. überein, nicht mit den von WEIGERT (Ztschr. f. Physik 18. 232; C. 1924. I. 1146) angegebenen; ein neuer Beweis für die Berechtigung der von den Vf. angewandten, von WEIGERT angegriffenen Rechenweise zur Ermittlung der Absorption des AgBr. Durch Vergleich der absorbierten $h\nu$ mit der durch Titration bestimmten Anzahl der freigewordenen Ag-Atome kann für $\lambda = 365$ auch für die AgCl-Emulsion das Einsteinsche Äquivalentgesetz (Äqu.-Ges.) bestätigt

werden. Für $\lambda = 436$ u. $\lambda = 405$ liegt die Absorption innerhalb der Meßfehler. Hier kann umgekehrt durch Annahme der Gültigkeit des Äqu.-Ges. die Absorption des AgCl für $\lambda = 436$ mit 0,3% u. für $\lambda = 405$ mit 1% angegeben werden. — Bei Unters. der Auskopieremulsion von VALENTA ergab sich die Schwierigkeit, daß beim Fixieren ein Teil der organ. Ag-Salze reduziert wird. Doch läßt sich auch hier die durch Belichtung entstehende Ag-Menge durch systemat. Unters. verschiedener Arten des Fixierens ermitteln. Auch hier läßt sich für $\lambda = 365$ die Gültigkeit des Äqu.-Ges. wahrscheinlich machen.

Bei quantitativer Unters. über die Grünempfindlichkeit einer mit $\lambda = 436$ vorbelichteten Valentaemulsion ergab sich für $\lambda = 436$ unter Annahme der Gültigkeit des Äqu.-Ges. eine aktive Absorption von 0,18%. Zur Deutung verlassen Vff. die übliche Theorie der Sensibilisation durch Ag-Keime. Sie nehmen eine durch Adsorption des Ag an AgBr entstehende Deformation der Elektronenhüllen an, die sie für die Absorption des grünen Lichts verantwortlich machen. Man kann also von der Photolyse einer Adsorptionsverb. sprechen, eine Anschauung, die gewissermaßen eine Brücke bildet zwischen der Ederschen Subhaloidtheorie u. der Lüppo-Cramerschen Keimtheorie, u. die im Einklang steht mit den Bohrschen Anschauungen u. denen von FAJANS über die Deformation von Elektronenbahnen. Diese Anschauung wird durch eine Reihe von Argumenten gestützt. Die bisher untersuchten Emulsionen, die AgBr-Emulsion, die AgCl-Emulsion u. die Valenta-Emulsion sowie eine AgJ-Emulsion werden verglichen u. die Gründe für ihre Verschiedenheit erörtert. (Ztschr. f. Physik 31. 922—31.) LESZYNSKI.

Edwin Ernest Jelley, Natal, *Sensibilisatoren*. Als Sensibilisatoren für geringe Mengen von Halogenverbh. enthaltendes Papier, Pergament, Glas, Gewebe, Häutchen aus Casein, Gelatine o. dgl. dienen Mischungen von Silbersalzen, wie AgNO₃, AgSO₄, AgClO₃, Silberlactat, -formiat, mit Salzen des Hydrazins oder seiner Abkömmlinge oder Gemengen der Salze des Hydrazins u. seiner Abkömmlinge. Geeignet sind z. B. Mischungen von je 3 Teilen AgNO₃ u. Hydrazinnitrat. Zum Gebrauch werden 1/2%ige bis gesätt. Lsgg. bereitet. Diese können auch zum Verstärken von Lichtbildern dienen. (F. P. 586161 vom 14/8. 1924, ausg. 16/3. 1925.) KÜHLING.

Albert Steigmann, Wiesbaden, *Tönung schwefelgetonter silberhaltiger Entwicklungs- und Kopierpapiere*, dad. gek., daß man die schwefelgetonten Bilder mit Gold- u. Platinmetallsalzlsgg. möglichst einfacher, wenig komplexer Natur behandelt. — Selbst lehmfarbige schwefelgetonte Bromsilberbilder werden in normalgetonte, hauptsächlich rötelgetonte Bilder verwandelt. (D. R. P. 413360 Kl. 57b vom 23/7. 1924, ausg. 7/5. 1925.) KÜHLING.

Louis Dufay und Compagnie d'Exploitation des Procédés de Photographie en Couleurs Louis Dufay, Versailles, Frankreich, *Herstellung von Mehrfarbenaufdrucken*, bei welchen man mittels Reservageaufdrucks den Träger bedruckt, um die Entfärbungen u. aufeinanderfolgenden Einfärbungen besagten Trägers zu ermöglichen, dad. gek., daß der Träger in 2 Primärfarben mit der dritten Primärfarbe gefärbt wird u. mit Reservageaufdruck bedruckt wird, wobei alsdann auf den freien Stellen des Trägers die dritte Farbe entfernt wird, so daß die Elemente in 2 Farben von neuem erscheinen u. gefärbt werden können mit einer Komplementärfarbe der dritten verwendeten Primärfarbe. — Der Rasteraufdruck kann beliebige, geometr. oder nicht geometr., regelmäßige oder unregelmäßige Figuren zeigen. (D. R. P. 411612 Kl. 57b vom 17/4. 1924, ausg. 6/4. 1925. F. Prior. 11/6. 1923.) KÜ.